Tübingen 1970

BIS-[ACETYLENKETONE]: NEUE SYNTHESEN MIT ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

E. Langer

BIS-[ACETYLENKETONE]: NEUE SYNTHESEN MIT ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ernst Langer
aus Zwittau

1970

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1970

Dekan: Professor Dr. W. Rüdorff

1. Berichterstatter: Professor Dr. E. Müller

2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Bayer

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Eugen Müller

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für sein stetes Interesse an der Durchführung dieser Arbeit und für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir zuteil werden ließ, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547609_0064

INHALT

Seite

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

B. THEORETISCHER TEIL 5

I. Komplexreaktionen von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin 5

a) Darstellung von 1-Hydroxy-1, 3-diphenyl-propin 5

b) Darstellung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin 5

c) Komplexbildung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin 6

1. mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 6

2. mit $PtCl_4$ und $HAuCl_4$ 7

d) Decarbonylierung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin 7

II. o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 7

1. Darstellung von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 7

a) o-Bis-[3-hydroxy-1-phenyl-propin-(1)-yl]-benzol 7

b) o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 8

2. Komplexbildung von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 9

3. Reaktion des Komplexes $\underline{5}$ 11

a) mit Sauerstoff 11

aa) Synthese von 4, 9-Dioxo-1, 3-diphenyl-4, 9-dihydro-<naphtho [2, 3-c]-furan> 12

b) mit Schwefel 13

c) mit Selen 15

d) Reaktionen des Komplexes $\underline{5}$ mit Acetylenen 16

α) mit Diphenylacetylen 16

$\alpha\alpha$) Darstellung von 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-anthrachinon 17

ß) mit Phenylacetylen 18

γ) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester 19

δ) mit N, N-Dimethyl-propargylamin 20

ε) mit Phenylbenzoylacetylen 21

Seite

III. Untersuchung von anderen Diacetylendionen 23

A'. Änderung von R 23

1. Darstellung der Diacetylendione 23

a) o-Bis-[p-tolylpropinoyl]-benzol 23

b) o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl(4)]-benzol 24

2. Komplexbildung mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 25

a) von o-Bis-[p-tolylpropinoyl]-benzol 25

b) von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 26

3. Reaktionen der Komplexe 27

a) von o-Bis-[p-tolylpropinoyl]-benzol 27

α) mit Schwefel 27

ß) mit Phenylbenzoyl-acetylen 28

b) von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 28

Reaktion mit Diphenylacetylen 28

B'. Änderung des aromatischen Systems 30

1. Darstellung von 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin 30

2. Komplexbildung von 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodium-chlorid 31

3. Reaktion der Komplexe $\underline{\underline{32}}$ bzw. $\underline{\underline{33}}$ mit Acetylen-derivaten 34

a) mit Diphenylacetylen 34

b) mit Phenylacetylen 35

c) mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester 36

IV. Thermische Zersetzung der Rhodiumkomplexe 38

1. Thermische Zersetzung des Rhodiumkomplexes 38

Darstellungsversuch von 6-Phenyl-naphthacen-chinon-(5, 12) 39

2. Thermische Zersetzung der Komplexe $\underline{\underline{32}}$ bzw. $\underline{\underline{33}}$ 41

V. Variation des Metalls bei der Komplexbildung 43

1. Reaktionen mit Platin(IV)-chlorid 43

a) mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 43

b) mit 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin 43

Seite

2. Reaktion von Palladium(II)-Komplexen mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 44

3. Reaktion von $[Fe(CO)_4]_3$ mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 44

4. Reaktion von Bis-[triphenylphosphin]-nickel(II)-chlorid 45

a) mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 45

b) thermische Reaktion des Nickel-Komplexes 46

VI. o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl 47

1. Darstellung von o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl 47

2. Komplexbildung von o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 48

VII. Zur theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse 50

1. Zur Struktur der Rhodiumkomplexe 50

2. Zur theoretischen Deutung der Komplexreaktionen 56

a) Additionsreaktionen 56

b) thermische Umlagerung 58

VIII. Zusammenfassung 60

C. EXPERIMENTELLER TEIL 65

I. Allgemeines 65

II. Darstellung der Ausgangsprodukte und Komplexe sowie ihrer Reaktionsprodukte 66

1. Darstellung von 1-Hydroxy-1, 3-diphenyl-propin 66

2. Darstellung von hochaktivem Braunstein 66

3. Darstellung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin 67

4. Komplexbildung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 68

5. Komplexbildung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin mit $PtCl_4$ bzw. $HAuCl_4 . nH_2O$ 68

6. Decarbonylierung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin 69

7. Darstellung von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 69

a) o-Bis-[3-hydroxy-1-phenyl-propin-(1)-yl]-benzol 69

b) o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 70

8. Komplexbildung von o-Bis-[phenylpropinoyl-benzol mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 70

9. Reaktion des Komplexes 5 mit Sauerstoff 71

Seite

10. Synthese von 4, 9-Dioxo-1, 3-diphenyl-4, 9-dihydro-‹naphtho [2, 3-c]-furan› 72

a) 1, 2-Dibenzoyl-bernsteinsäurediäthylester 72

b) Cyclisierung: 2, 5-Diphenyl-furan-3, 4-dicarbonsäure-diäthylester 72

c) Verseifung des Esters 73

d) Säurechlorid 73

e) 4, 9-Dioxo-1, 3-diphenyl-4, 9-dihydro-‹naphto [2, 3-c]-furan› 73

11. Reaktion des Komplexes 5 mit Schwefel 74

a) Umsetzung des S-Produktes mit N-Phenylmaleinimid 74

b) Umsetzung des S-Produktes mit Tetracyanäthylen 74

12. Reaktion des Komplexes 5 mit Selen 74

13. Reaktion des Komplexes 5 mit Diphenylacetylen 75

14. Reaktion des Komplexes 5 mit Phenylacetylen 76

15. Reaktion des Komplexes 5 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester 76

16. Reaktion des Komplexes 5 mit Phenylbenzoylacetylen 76

17. Reaktion des Komplexes 5 mit N, N-Dimethyl propargylamin 77

18. Thermische Zersetzung des Rhodium-Komplexes 5 77

19. Darstellung des "Bergmann-Produktes" 78

a) 1-Phenyl-naphthalin-2, 3-dicarbonsäure-anhydrid 78

b) "Bergmann-Produkt" 78

20. Darstellung von o-Bis-[p-tolyl-propinoyl]-benzol 79

a) o-Bis-[3-hydroxy-1-(p-tolyl)-propin-(1)-yl]-benzol 79

b) o-Bis-[p-tolyl-propinoyl]-benzol 79

21. Komplexbildung von o-Bis-[p-tolyl-propinoyl]-benzol mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 80

22. Reaktion des Rhodium-Komplexes von Nr. 21 mit Schwefel 80

23. Reaktion des Rhodium-Komplexes von Nr. 21 mit Phenylbenzoylacetylen 81

24. Darstellung von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)-benzol 24

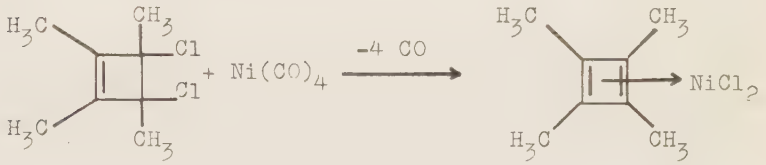
a) o-Bis-[4-hydroxy-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 81

b) o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 81

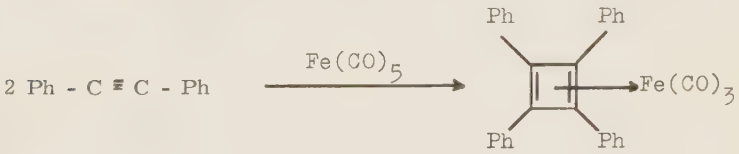
25. Komplexbildung von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 82

A. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Im Jahre 1956 sagten H. C. Longuet-Higgins und L. E. Orgel [1] auf Grund ihrer Molekular-Orbital-Berechnungen voraus, daß Cyclobutadien-Metall-Komplexe stabil sein sollten. Drei Jahre später konnten R. Criegee und G. Schröder [2] tatsächlich einen stabilen Cyclobutadien-Metall-Komplex isolieren:



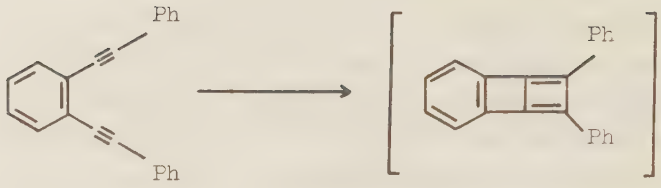
Ein weiterer Fortschritt war die Darstellung der Cyclobutadien-Komplexe durch Dimerisierung von Acetylenen. So konnte W. Hübel [41] bei der Umsetzung von Eisenpentacarbonyl mit Tolan Tetraphenyl-cyclobutadien-eisentricarbonyl erhalten:



Diese Arbeiten waren der Anlaß zu weiterer Erforschung der Acetylenchemie [3, 4].

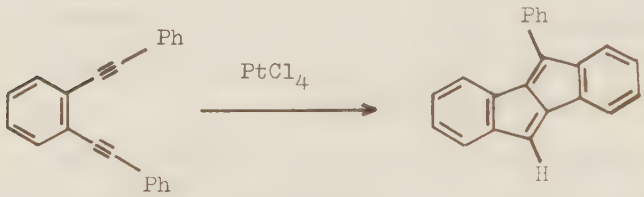
Während sich die genannten Autoren nur mit Monoacetylenen befaßten, ging Eugen Müller bei seinen Arbeiten von bifunktionellen Verbindungen aus. Die erste Verbindung dieser Art war o-Bis-[phenyläthinyl]-benzol I.

E. Müller und Mitarbeiter untersuchten die photochemischen, thermischen und komplexchemischen Eigenschaften dieses Diacetylens [5-9]. Hierbei konnten sie nicht die intermediäre Bildung des Cyclobutadienderivates II feststellen.



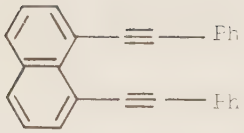
I II

Während photochemisch ein dunkelgrüner Kohlenwasserstoff, das "Verden" entsteht, bildet sich beim Behandeln von o-Bis-[phenyl-äthinyl]-benzol mit Platintetrachlorid überraschend leicht 5-Phenyl-indeno [2, 1-a]-inden III in einer Ausbeute von 86 %.

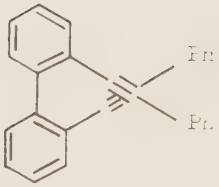


I III

Die intramolekulare Cyclobutadienbildung ist hier nicht möglich, da sie eine starke Winkeldeformation der Orthobindungen erfordern würde. Stattdessen tritt die Ausweichreaktion unter Bildung des Indeno-indens ein. Daher untersuchte Eugen Müller und Mitarbeiter Systeme, wie die o-Diinderivate des Naphthalins und des Diphenyls, bei denen sich Cyclobutadienderivate leichter bilden sollten [10].

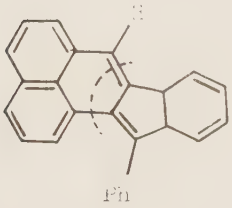


IV

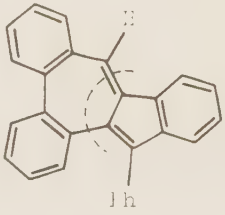


V

Tatsächlich entstehen photochemisch Produkte, die über einen Cyclobutadienmechanismus formuliert werden können. Komplexchemisch bilden sich hingegen nach einem anderen Mechanismus die Stoffe VI und VII, die wie beim Indeno-inden III das Strukturelement eines Benzofulvens gemeinsam haben.

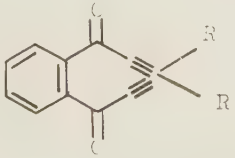


VI



VII

Führt man nun zwischen die beiden orthoständigen Acetylengruppen in I je eine Carbonylgruppe ein, so kommt man wegen des dazwischen geschalteten sp^2-hybridisierten C-Atoms wieder zu einer Verbindung, bei der die reaktionsfähigen Reste sterisch günstig angeordnet sind:



VIII

Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst die Darstellung solcher o-Diketodiine, die in der Literatur noch nicht beschrieben sind. Wenn dies gelänge, sollten Metallkomplexe dieser Verbindung untersucht werden sowie ihre Reaktionen, die die Bildung neuer Stoffe erwarten ließen.

B. THEORETISCHER TEIL

o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol wird in der Literatur nicht beschrieben. Bei der Darstellung dieser Verbindung ergeben sich anfangs Schwierigkeiten. Daher wurde zuerst das einfache Ketoacetylen, 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin, hergestellt. An diesem Ketoacetylen waren die Eigenschaften von Ketoacetylen-Komplexen zu untersuchen, zumal in der Literatur wenig über Komplexreaktionen dieser Stoffe zu finden ist. Die Erfahrungen, die dabei gewonnen wurden, sollten später auf o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol übertragen werden.

I. Komplexreaktionen von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin

a) Darstellung von 1-Hydroxy-1, 3-diphenyl-propin

Für die Synthese dieses Carbinolacetylens kann man in der Literatur mehrere Vorschriften finden [16-18]. Sehr einfach ist die Darstellung aus Benzaldehyd mit der Grignardverbindung von Phenylacetylen. Die Reaktion erfolgt in sehr hohen Ausbeuten, was für die spätere Darstellung des Dicarbinols 3 von Bedeutung ist.

b) Darstellung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin

Die vollständige Oxidation von zwei Carbinolgruppen im Molekül, wie sie zur Herstellung der gesuchten Diketo-diine notwendig ist, kann große Schwierigkeiten bereiten. Spätere Fehlversuche bestätigen dies, so daß man auf die Herstellung von hochaktivem Braunstein besonders großen Wert legen muß. Käuflicher Braunstein zeigt eine sehr geringe oxidierende Wirkung. Insbesondere ist darauf zu achten, daß der Wassergehalt im Braunstein möglichst klein ist [19]. Enthält der Braunstein noch Wasser, dann sinkt seine Reaktionsfähigkeit so weit, daß nur eine Carbinolgruppe im Molekül oxidiert wird.

Das Carbinol wird in einem Gemisch aus Aceton und Petroläther bei Zimmertemperatur mit Braunstein solange gerührt, bis eine Probe

auf der Dünnschicht kein Ausgangsprodukt mehr zeigt.

$$C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5 \xrightarrow{MnO_2} C_6H_5\text{-}CO\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_5$$

Die Oxidation verläuft unter diesen Bedingungen sehr glatt, während zum Beispiel mit CrO_3 in Eisessig Nebenreaktionen auftreten.

c) Komplexbildung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin

1. mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid $\underline{1}$

Erhitzt man 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin mit $\underline{1}$ in siedendem Benzol unter Stickstoff, so erhält man nach dem Abkühlen einen gelben Komplex in über 90 % Ausbeute [20]. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung +) sowie die Elementaranalyse für C, H und Cl sprechen für folgende Zusammensetzung des Komplexes:

$$C_6H_5\text{-}C{\equiv}C\text{-}CO\text{-}C_6H_5 \cdot Rh[P(C_6H_5)_3]_2Cl \qquad \underline{2}$$

Sein IR-Spektrum zeigt zwei intensive Banden bei 1855 und 1600 cm^{-1}.

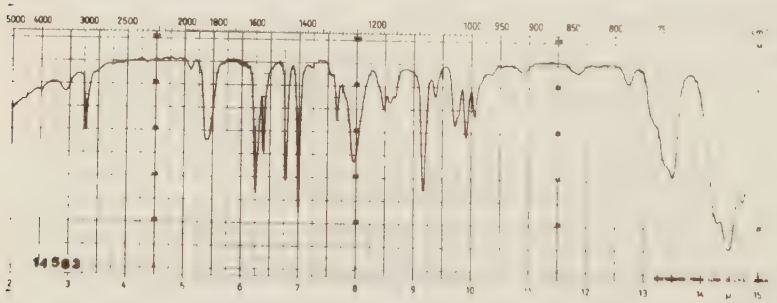


Abb. 1: IR-Spektrum des Komplexes $\underline{2}$

Die Acetylenbande bei 2200 cm^{-1} ist nicht mehr vorhanden. Es liegt also ein Acetylen-Rhodium-Komplex vor. Die Bindungsverhältnisse von solchen Komplexen werden in einem späteren Kapitel ausführlich diskutiert (S. 50).

+) Ich danke dem Pharmazeutisch-chemischen Institut, Tübingen, für die Durchführung der osmometrischen Molekulargewichtsbestimmung.

2. mit $PtCl_4$ und $HAuCl_4$

Zwar entstehen beim Schütteln von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin mit $PtCl_4$ bzw. $HAuCl_4$ Komplexe, wie man durch Dünnschichtchromatographie und Elementaranalyse zeigen kann, ihre Stabilität ist aber sehr gering. Sie zersetzen sich schon bei Zimmertemperatur unter Bildung polymerer Produkte und wurden daher nicht weiter untersucht.

d) Decarbonylierung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin

$$R\text{-}CO\text{-}C{\equiv}C\text{-}R + RhL_3Cl \xrightarrow{140\ ^oC} R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R + Rh(CO)L_2Cl + L$$

$$R\text{-}CO\text{-}C{\equiv}C\text{-}R \cdot RhL_2Cl \xrightarrow[140\ ^oC]{L} R\text{-}C{\equiv}C\text{-}R + Rh(CO)L_2Cl$$

$R = C_6H_5$ $\qquad$ $L = (C_6H_5)_3P$

Erhitzt man die Lösung des Komplexes und Triphenylphosphin in Xylol 2 h unter Rückfluß, so erhält man durch Chromatographie Tolan. Zur Gewinnung dieses Acetylens durch Decarbonylierung des Ausgangsketons ist der Umweg über den Rhodium-Komplex unnötig. Mehrstündiges Erhitzen des Ketons mit RhL_3Cl ergibt ebenfalls Tolan (Ausbeute 8 %) [20].

II. o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4

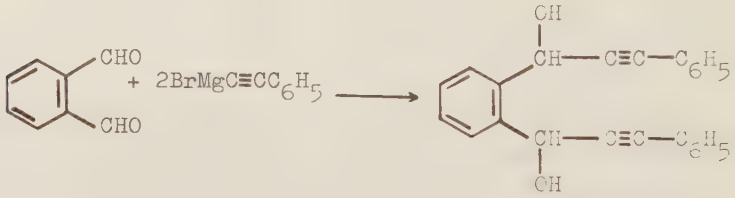
1. Darstellung von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4

a) o-Bis-[3-hydroxy-1-phenyl-propin-(1)-yl]-benzol 3

o-Bis-[3-hydroxy-1-phenyl-propin-(1)-yl]-benzol 3 wird von M. P. Cava [21] als festes farbloses Produkt beschrieben (Fp. 109 - 110 °C).

Da keine genauen Reaktionsbedingungen angegeben werden, muß zuerst die Darstellung dieser Substanz ausgearbeitet werden. Cava verwendet als Ausgangsprodukte o-Phthaldialdehyd sowie die Grignard-Verbindung von Phenyl-acetylen. Trotz Variation der Versuchsbedingungen kann die in der Literatur als fest beschriebene Substanz nicht erhalten werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels bildet sich ein hochviskoses Öl. Da das Diacetylen-diol wegen seines hohen Siedepunktes nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann, und da sich bei der Chromatographie auf Kieselgel (mit 3 % Wasser desaktiviert) nur Zersetzungsprodukte bilden, muß auf eine weitere Reinigung des Diols verzichtet werden.

Das IR-Spektrum des von leichter siedenden Anteilen gereinigten Rohproduktes zeigt die OH-Valenzschwingungsbande bei 3300 cm^{-1}, die der aliphatischen Protonen bei 2900 cm^{-1} und die C≡C-Schwingungsbande bei 2260 cm^{-1}.



3

b) o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4

Die vollständige Oxidation des Dicarbinols gelingt mit hochaktivem Braunstein (vgl. S. 5). Man rührt die beiden Stoffe bei Zimmertemperatur etwa einen Tag lang in einer Mischung aus Petroläther und Aceton. Den Verlauf der Reaktion verfolgt man durch Dünnschichtchromatographie.

Das IR-Spektrum zeigt bei 2200 cm^{-1} die C≡C-Bindung, bei 1620 und 1650 cm^{-1} die C=O-Gruppe. Das Massenspektrum ergibt das

erwartete Molekulargewicht von 334. Das UV-Spektrum gleicht dem des einfachen Ketoacetylens, 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin.

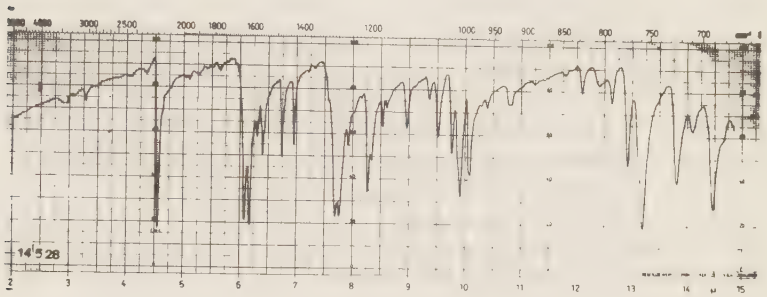
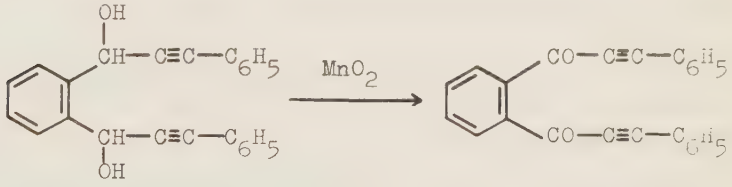


Abb. 2: o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4, IR-Spektrum

Im NMR-Spektrum findet man nur aromatische Protonen. Mit den spektroskopischen Daten und den Werten der C, H-Analyse steht die Konstitution von Substanz 4 als o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol in Übereinstimmung.



3 4

Die Ausbeute bezogen auf die eingesetzte Menge von o-Phthaldialdehyd beträgt 50 %.

2. Komplexbildung von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4 mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 1

Durch 24-stündiges Schütteln von 4 mit 1 in benzolischer Lösung bei 20 °C bildet sich ein orangeroter Komplex 5 vom Zers. P. 244 - 248 °C.

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergibt den Wert 1024 (ber. für $\underline{\underline{5}}$: 996, 5). Das röntgenographisch bestimmte Molekulargewicht [+)] spricht ebenfalls für die Zusammensetzung des Komplexes $\underline{\underline{5}}$. Die C, H-Analytik ist für diese Art von Komplexen ungenau.
Das IR-Spektrum zeigt die CO-Bande bei 1650 cm^{-1}, aber keine C≡C-Schwingung oder eine auf einen σ- oder π-Komplex mit der C≡C-Dreifachbindung hindeutende Bande. Dagegen befindet sich eine Bande bei 1515 cm^{-1}.

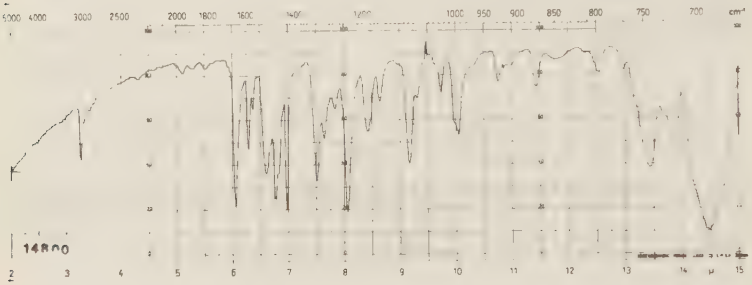
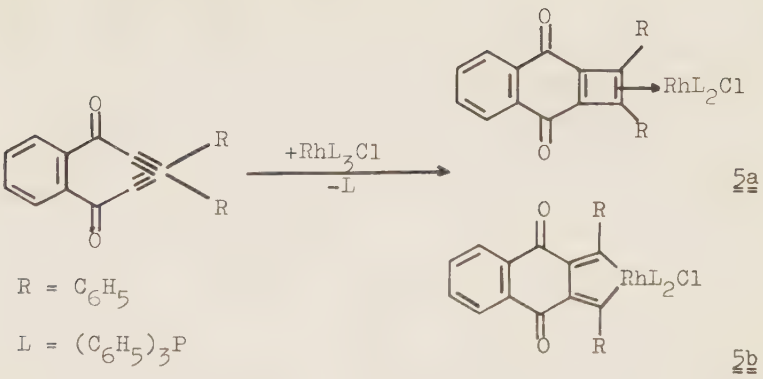


Abb. 3: IR-Spektrum des Rhodium-Komplexes $\underline{\underline{5}}$

Im NMR-Spektrum sind nur aromatische Protonen bei τ = 1, 9 - 3, 4 zu sehen. Im UV-Spektrum findet man bei ν = 21, 5 . 10^3 cm^{-1}, logϵ = 3, 72 und bei ν = 36, 3 . 10^3 cm^{-1}, logϵ = 4, 62 zwei Maxima. Der Verlauf des wenig charakteristischen Spektrums ähnelt sehr der UV-Absorption anderer Ketoacetylen-Rhodium-Komplexe wie von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin (C_6H_5-CO-C≡C-C_6H_5).

Die spektroskopischen Daten können mit den beiden Strukturen $\underline{\underline{5}}$ a und $\underline{\underline{5}}$ b erklärt werden.

+) Die röntgenographische Molekulargewichtsbestimmung wurde von Herrn Prof. Hoppe, München, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung ausgeführt.



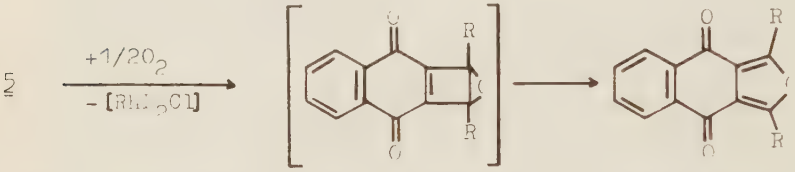
Für einen "Cyclobutadien"-Komplex 5 a spricht das Auftreten der Bande bei 1515 cm^{-1} im IR. Da Versuche mit anderen Diacetylen-dionen bzw. mit anderen Metallkomplexen weitere Gesichtspunkte zur Klärung dieses Problems bringen, sollen die IR-Spektren und die Bindungsverhältnisse des Rhodiumkomplexes am Schluß der Arbeit im Zusammenhang diskutiert werden (vgl. S. 54).
Im folgenden soll nur die Formel 5 a verwendet werden.

3. Reaktion des Komplexes 5

a) mit Sauerstoff

Behandelt man den Rhodiumkomplex 5 in siedender xylolischer Lösung mit Sauerstoff, so erhält man einen gelben Stoff in 15 % Ausbeute. Die Substanz kristallisiert in feinen Nadeln und schmilzt bei 220 - 222 °C. In Lösung fluoresziert die Substanz auffallend stark. Das Massenspektrum dieser Verbindung zeigt bei m/e = 350 ein intensives Molekülion an, dessen Bruttoformel durch hochauflösende Massenspektrometrie bestimmt wurde:
M^+ = 350, 0943 (ber. für $C_{24}H_{14}O_3$: 350, 0947).

Im IR-Spektrum (Abb. 4) findet man keine C≡C-Valenzschwingung. Auffallend ist eine sehr intensive Bande bei 900 cm^{-1}. Mittelstarke Ätherschwingungsbanden von Furanderivaten liegen ebenfalls bei 900 cm^{-1}. Das NMR-Spektrum zeigt nur aromatische Protonen, wobei sechs Protonen sehr stark nach tiefem Feld verschoben sind. Das UV-Spektrum sieht dem des Anthrachinons ähnlich. Diese Befunde sprechen für folgende Reaktion des Komplexes 5 mit Sauerstoff:



6' 6

R = C_6H_5 L = $(C_6H_5)_3P$

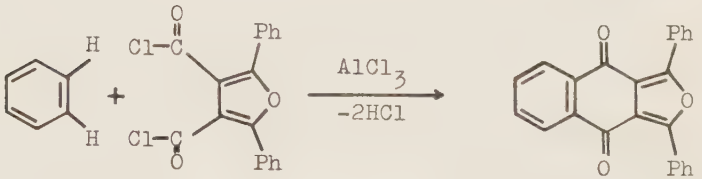
Eine Verbindung $[RhL_2Cl]$ ist als Monomeres nicht stabil. Da bei der Reaktion auch ein Teil des im Komplex gebundenen Triphenylphosphins zu Triphenylphosphinoxid oxidiert wird, ist anzunehmen, daß hierbei kein einheitlicher Komplex entsteht.
Daher wurde der bei der Reaktion ausgefallene schwarzbraune, metallhaltige Niederschlag nicht weiter untersucht.
Gegen die Struktur 6' der neu gebildeten Substanz spricht vor allem das UV-Spektrum. Man sollte ein dem Naphthochinon verwandtes Spektrum erwarten. Außerdem müßte ein Epoxid im IR gut zu sehen sein.

Um die Struktur des neu entstandenen Stoffes eindeutig zu klären, wurde nach einer Synthesemöglichkeit für die Verbindung 6 gesucht. In der Literatur wird diese Substanz von D. V. Nightingale beschrieben [24].

aa) Synthese von 4, 9-Dioxo-1, 3-diphenyl-4, 9-dihydro-
‹naphtho [2, 3-c]-furan›

Nach herkömmlichen Methoden erhält man 2, 5-Diphenyl-furan-3, 4-

dicarbonsäure-dichlorid [23, 24]. Dieses Dichlorid reagiert erstaunlich glatt mit nur einem Mol Benzol zu dem Stoff 11. Diese Substanz hat denselben Fp. 220 - 222 °C wie die Verbindung 6, M.Fp. 220 - 222 °C. Die UV-, IR- und Massenspektren beider Produkte sind identisch.



10 11

Bei der Reaktion des Rhodiumkomplexes 5 mit Sauerstoff entsteht also das Furanderivat 6 ≡ 11: 4, 9-Dioxo-1, 3-diphenyl-4, 9-dihydro-‹naphtho [2, 3-c]-furan›.

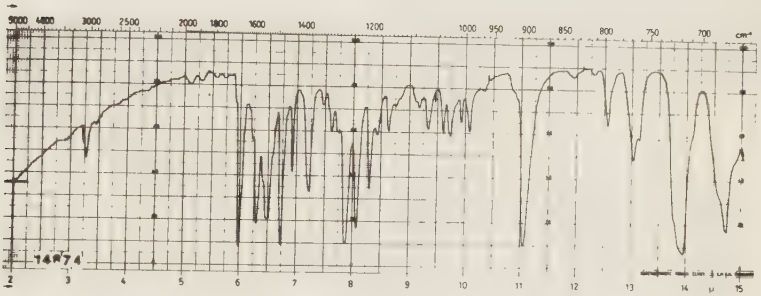


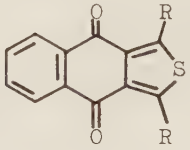
Abb. 4: IR-Spektrum von 4, 9-Dioxo-1, 3-diphenyl-4, 9-dihydro-‹naphtho [2, 3-c]-furan› 6

Der Gedanke liegt nun nahe, dieselbe Reaktion mit Schwefel sowie mit Selen zu versuchen.

b) mit Schwefel

Durch Umsetzung von 5 mit Schwefel in siedendem Xylol entsteht ein gelber Stoff in 62 % Ausbeute. Diese Verbindung kristallisiert

in Nadeln vom Fp. 274 - 277 °C. Die analytischen Werte sowie das Massenspektrum bestätigen die angenommene Formel:



R = C_6H_5

12

Das IR-Spektrum zeigt keine Dreifachbindung, dagegen die CO-Schwingungsbande bei 1670 cm^{-1}.

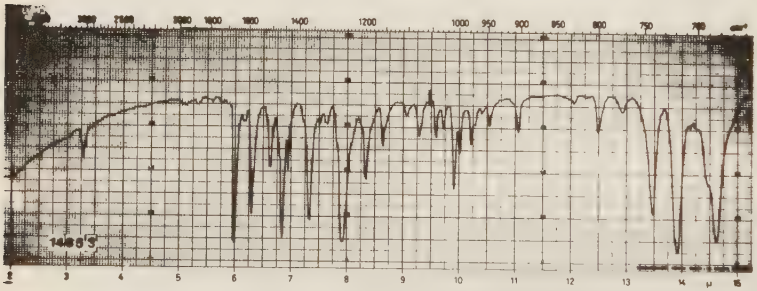


Abb. 5: IR-Spektrum von 4, 9-Dioxo-1, 3-diphenyl-4, 9-dihydro-‹naphtho [2, 3-c]-thiophen› 12

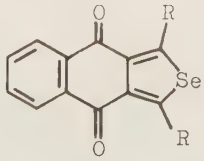
Wichtig ist das NMR-Spektrum. Im Bereich von τ = 2, 0 - 3, 1 findet man nur aromatische Protonen. Das Spektrum zerfällt in zwei Bandengruppen, deren Intensitäten sich wie 2 : 12 verhalten. Bei τ = 2, 0 ist ein A_2B_2-Spektrum vorhanden, das den am Anthrachinonkern α- und ß-ständigen aromatischen Protonen zugeordnet werden kann. Dies spricht für eine symmetrische Struktur von 12. Als weitere Reaktionsprodukte entstehen Triphenylphosphinsulfid und eine schwarze, polymere rhodiumhaltige Verbindung, die in organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich ist.

Die neue Verbindung 12 reagiert bei 140 °C weder mit N-Phenylmaleinimid noch mit Tetracyanäthylen, was auf eine elektronische Hinderung zurückgeführt werden kann.
Das UV-Spektrum zeigt Absorptionen bei 25,0 . 10^3 cm^{-1} (Schulter), bei 30,5 . 10^3 cm^{-1}, $\log \varepsilon = 3,85$ und 38,25 . 10^3 cm^{-1}, $\log \varepsilon = 4,58$ (Maxima), somit Ähnlichkeit mit dem Anthrachinonspektrum.

Durch diese Ergebnisse und in Analogie zu dem O-Produkt dürfte die Konstitution der Verbindung 12 als 4,9-Dioxo-1,3-diphenyl-4,9-dihydro-‹naphtho [2,3-c]-thiophen› bewiesen sein.
Dieser Stofftyp, der früher als ß-Thiophanthrenchinon-4,9 bezeichnet wurde, ist von W. Steinkopf [24 a)] zuerst beschrieben worden.

c) mit Selen

Durch Erhitzen des Rhodiumkomplexes 5 mit rotem Selen in siedender xylolischer Lösung entsteht ein neuer gelber Stoff vom Fp. 258 °C in 40 % Ausbeute. Die Elementaranalyse und das Massenspektrum sprechen für ein dem Furan analoges Selenophen. Ähnliche IR- und UV-Spektren wie beim Furan- und Thiophenderivat bestätigen die Konstitution als 4,9-Dioxo-1,3-diphenyl-4,9-dihydro-‹naphtho [2,3-c]-selenophen› 13.



R = C_6H_5

13

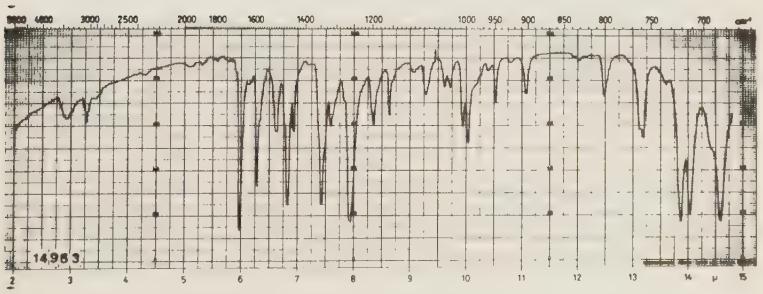


Abb. 6: IR-Spektrum von 4,9-Dioxo-1,3-diphenyl-4,9-dihydro-‹naphtho [2,3-c]-selenophen› 13

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, daß man das Metall im Rhodiumkomplex 5 glatt durch Chalkogene verdrängen kann.

d) Reaktionen des Komplexes 5 mit Acetylenen

Es ist bekannt, daß Cyclobutadienkomplexe mit Acetylenderivaten zu Dewar-Benzol bzw. zu Benzolderivat reagieren [12-14].
Beim Komplex 5 sollte man eine ähnliche Reaktion erwarten. Daher wurde dieser Komplex mit verschiedenen Acetylenen umgesetzt.

α) mit Diphenylacetylen
Erhitzt man den Rhodiumkomplex 5 mit Tolan 1,5 h auf 130 °C, so erhält man einen gelben Stoff 14 vom Fp. 315 °C. Die Ausbeute beträgt 67 %.

Im IR-Spektrum von 14 ist keine C≡C-Schwingungsbande mehr zu sehen, die intensive CO-Schwingungsbande liegt bei 1680 cm^{-1}.
Das Massenspektrum ergibt ein Molekulargewicht von 512. Im NMR-Spektrum ist bei τ = 1,8 - 2,0 ein A_2B_2-System zu erkennen, das den am Anthrachinonkern α- und ß-ständigen aromatischen Protonen zugeordnet werden kann.

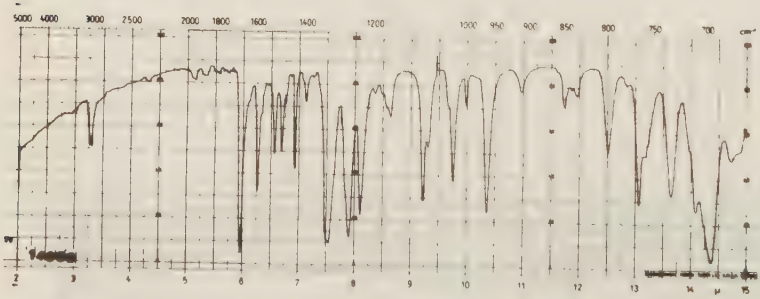
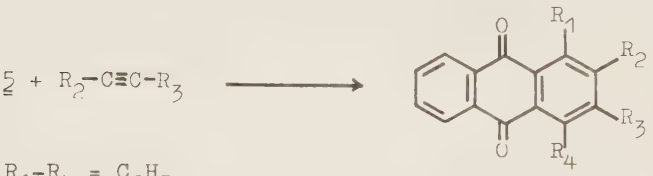


Abb. 7: IR-Spektrum von 1,2,3,4-Tetraphenyl-anthrachinon 14

Das UV-Spektrum zeigt folgende Absorptionen: bei $\nu = 23 \cdot 10^3$ cm^{-1} und bei $\nu = 29 \cdot 10^3$ cm^{-1} Schultern und bei $\nu = 39 \cdot 10^3$ cm^{-1}, $\log\varepsilon = 4,41$ ein Maximum. Es zeigt somit Absorptionen wie das unsubstituierte Anthrachinon.

Die spektroskopischen Daten sowie die Elementaranalyse für C und H stehen mit der Konstitution von 14 als 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-anthrachinon in Übereinstimmung.



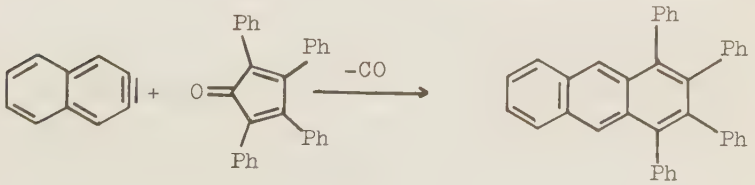
14

Einen vollständigen Strukturbeweis dieser Verbindung sollte eine unabhängige Synthese erbringen.

$\alpha\alpha$) Darstellung von 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-anthrachinon

L. F. Fieser und M. J. Haddadin beschreiben die Darstellung von 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-anthracen 15 über Tetraphenylcyclopentadienon und in situ dargestelltem 2, 3-Dehydro-naphthalin [25].

Die Reaktion wurde, wie dort angegeben, durchgeführt:

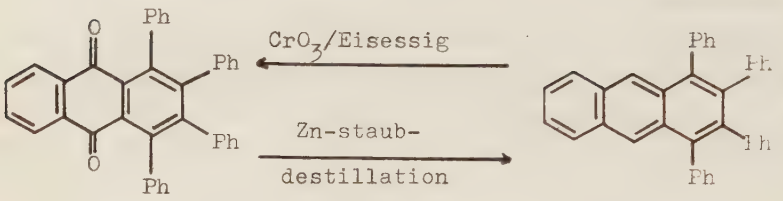


15

Durch Oxidation mit Chromsäure-Eisessig erhält man daraus 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-anthrachinon in 25 % Ausbeute.

Das Produkt hat dieselben UV-, IR-, NMR- und Massenspektren wie

die Substanz 14, Rf-Wert, Fp. und M. Fp. der beiden Produkte sind identisch.



14 15

Eine Zink-Staub-Destillation der Substanz 14 liefert ein Gemisch aus zwei Stoffen, die einen sehr ähnlichen Rf-Wert auf der Dünnschicht haben. Vergleicht man dieses Reaktionsprodukt chromatographisch mit 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-anthracen 15, so findet man, daß einer der beiden Stoffe denselben Rf-Wert hat und unter UV dieselbe Fluoreszenz zeigt wie 15.

ß) mit Phenylacetylen

In 60 % Ausbeute gewinnt man analog zu 14 ein gelbes Produkt vom Fp. 219 - 222 °C.

Das Massenspektrum ergibt ein Molekulargewicht von 436.

Das IR-Spektrum zeigt keine C≡C-Schwingung, aber eine intensive CO-Bande bei 1680 cm^{-1}. Im UV-Spektrum findet man wieder Absorptionen bei $\nu = 23 \cdot 10^3\ cm^{-1}$, $\nu = 29 \cdot 10^3\ cm^{-1}$ (Schultern) und bei $\nu = 39 \cdot 10^3\ cm^{-1}$, $\log \varepsilon = 4,48$ (Maximum), die für ein Anthrachinon charakteristisch sind. Das NMR-Spektrum zeigt nur aromatische Protonen bei $\tau = 1,8 - 3,1$.

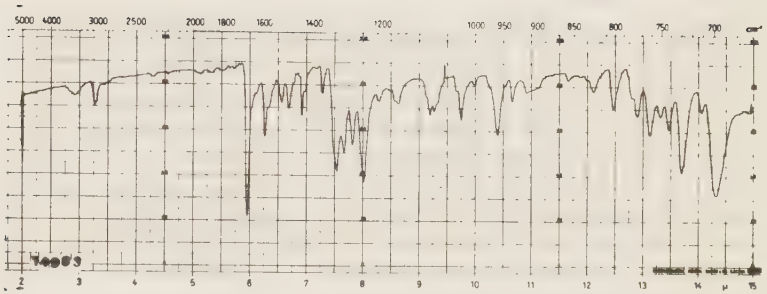
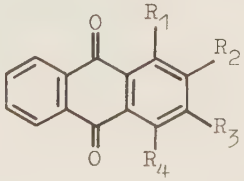


Abb. 8: IR-Spektrum von 1, 2, 4-Triphenyl-anthrachinon 16

Aus diesen Ergebnissen und in Analogie zu der Reaktion mit Diphenylacetylen kann man das neue Produkt als 1, 2, 4-Triphenyl-anthrachinon formulieren.



$R_1=R_2=R_4=C_6H_5$;
$R_3=H$

16

γ) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Wie mit Diphenyl- bzw. Phenylacetylen entsteht aus dem Rhodiumkomplex 5 und Acetylendicarbonester in 40 % Ausbeute eine gelbe Verbindung vom Fp. 217 - 220 °C. Das UV-Spektrum zeigt geringfügig verschobene Absorptionen bei $\nu = 24 \cdot 10^3\ cm^{-1}$ (Schulter), $\nu = 30 \cdot 10^3\ cm^{-1}$, $\log\varepsilon = 3,40$ und bei $\nu = 38,5 \cdot 10^3\ cm^{-1}$, $\log\varepsilon = 4,40$ (Maxima).

Das massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewicht von 476 für den Dimethylester entspricht der Erwartung. Im IR-Spektrum erscheinen die CO-Banden des Chinonsystems und der Ester sowie die CH-Schwingung der Methylgruppen.

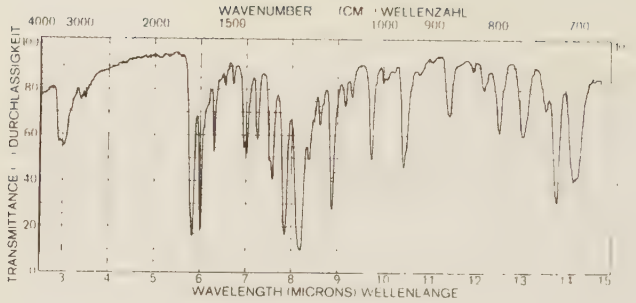
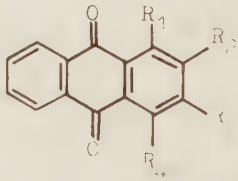

WAVENUMBER (CM⁻¹) WELLENZAHL
4000 3000 2000 1500 1000 900 800 700
TRANSMITTANCE DURCHLÄSSIGKEIT
100 80 60 40 20 0
3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15
WAVELENGTH (MICRONS) WELLENLÄNGE

Abb. 9: IR-Spektrum von 1, 4-Diphenyl-anthrachinon-2, 3-dicarbonsäure-dimethylester 17

Im NMR-Spektrum erhält man für beide Methylgruppen nur ein Singulett, ferner läßt sich ein A_2B_2-System für die am Anthrachinonkern α- und ß-ständigen aromatischen Protonen feststellen. Das neue Produkt muß also eine Symmetrieebene in Längsrichtung haben.

Diese Ergebnisse sprechen für die erwartete Struktur: 1, 4-Diphenyl-anthrachinon-2, 3-dicarbonsäure-dimethylester.



$R_1 = R_4 = C_6H_5$;
$R_2 = R_3 = COOCH_3$

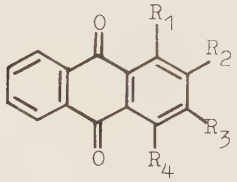
17

Mit Carbonsäureester substituierte Acetylene reagieren also genau wie Phenylacetylene.

δ) mit N, N-Dimethyl-propargylamin

Die Reaktion mit dieser Verbindung soll zeigen, ob mit Alkylgruppen substituierte Acetylene bei der neuen Anthrachinonsynthese anwendbar sind.

Durch Chromatographie des Reaktionsproduktes erhält man 2-(Dimethylamino-methyl)-1, 4-diphenyl-anthrachinon 18. Massen-, UV-, IR- und NMR-Spektrum sowie die C, H, N-Analytik bestätigen die angenommene Struktur:



$R_1=R_4=C_6H_5$;
$R_2=CH_2N(CH_3)_2$; $R_3=H$

18

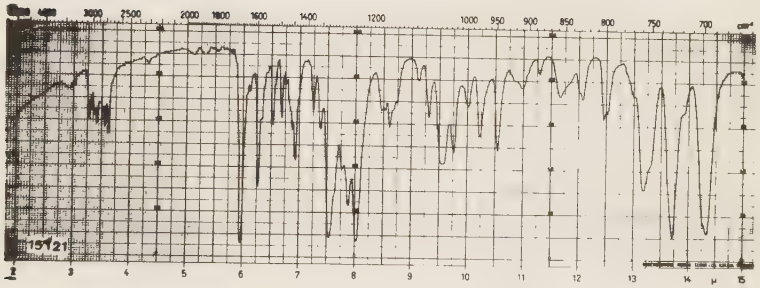
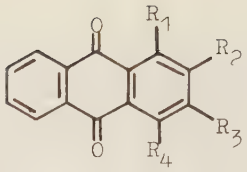


Abb. 10: IR-Spektrum von 2-(Dimethylamino-methyl)-1, 4-diphenyl-anthrachinon

ε) mit Phenylbenzoylacetylen

Analog zu den Beispielen α) -δ) erhält man aus dem Rhodiumkomplex 5 und Phenylbenzoyl-acetylen 1, 2, 4-Triphenyl-3-benzoyl-anthrachinon 19. IR-, UV-, NMR- und Massenspektrum sowie die C, H-Analyse stehen mit der Konstitution in Übereinstimmung.



$R_1 = R_2 = R_4 = C_6H_5$;

$R_3 = COC_6H_5$

19

Der gelbe Stoff vom Fp. 325 - 328 °C wird in über 90 % Ausbeute erhalten.

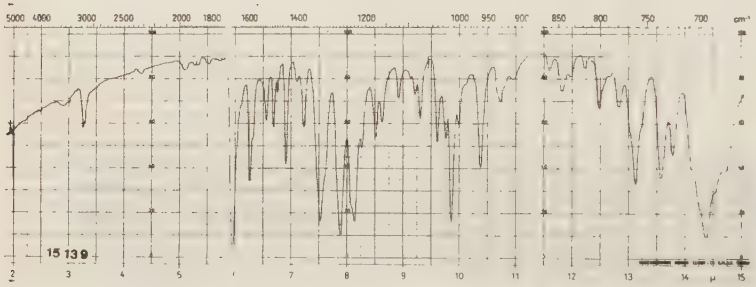
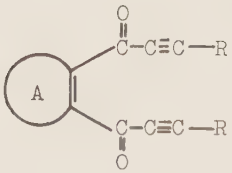


Abb. 11: IR-Spektrum von 1, 2, 4-Triphenyl-3-benzoyl-anthrachinon 19

III. Untersuchung von anderen Diacetylendionen



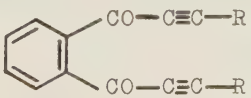
A'. Änderung von R

1. Darstellung der Diacetylendione

a) o-Bis-[p-tolylpropinoyl]-benzol $\underline{\underline{24}}$

Die Darstellung von $\underline{\underline{24}}$ erfolgt wie bei o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol (vgl. S. 8). Das hierzu benötigte p-Tolylacetylen wird aus p-Methylacetophenon durch Chlorierung und anschließende Dehydrohalogenierung gewonnen.

Das Diol läßt sich nicht in kristallinem Zustand gewinnen. Durch anschließende Oxidation mit Braunstein erhält man $\underline{\underline{24}}$ als hellgelbe Substanz vom Fp. 95 - 97 °C in 73 % Ausbeute. Das IR-Spektrum zeigt die C≡C-Bande sehr deutlich bei 2200 cm^{-1}, die CO-Bande bei 1650 cm^{-1} (mit angedeuteter Aufspaltung) sowie eine CH-Schwingung (aliphatisch) bei 2900 cm^{-1}. Im NMR-Spektrum findet man für beide Methylgruppen ein Singulett bei τ = 7, 68 und aromatische Protonen bei τ = 2, 0 - 3, 0.
Die Substanz hat also die folgende Konstitution:



R=p-Tolyl

$\underline{\underline{24}}$

b) o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 25

α) Darstellung von o-Bis-[4-hydroxy-butin-(2)-yl-(4)]-benzol

Die Grignardverbindung von Propin reagiert mit o-Phthaldialdehyd zu einer farblosen Substanz vom Fp. 119 - 120 °C in 72 % Ausbeute. Das IR-Spektrum zeigt bei 3300 cm^{-1} die OH-Gruppen, bei 2840 cm^{-1} die aliphatischen CH-Protonen und bei 2300 sowie 2240 cm^{-1} schwache C≡C-Banden. Im NMR-Spektrum findet man für beide Methylgruppen ein Dublett bei τ = 8, 1 ("long-range"-Kopplung mit den CH-Protonen), die beiden OH-Gruppen bei τ = 6, 2, die CH-Protonen bei τ = 4, 1

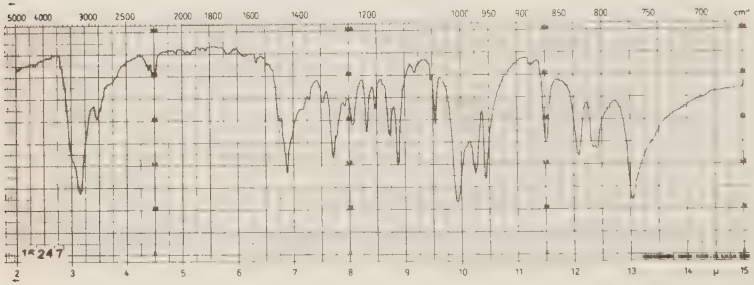
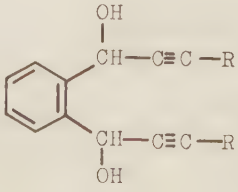


Abb. 12: IR-Spektrum von o-Bis-[4-hydroxy-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 26

und die vier aromatischen Protonen bei τ = 2, 3 - 2, 8 in einem A_2B_2-System; die Intensitäten verhalten sich wie 6 : 2 : 2 : 4.
Diese spektroskopischen Daten sowie die C, H-Analyse stehen mit der Struktur von 26 als o-Bis-[4-hydroxy-butin-(2)-yl-(4)]-benzol in Übereinstimmung.



R=CH_3

26

ß) Darstellung von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 25

Die Oxidation erfolgt sehr glatt mit Braunstein in Aceton/Petroläther. Die Substanz vom Fp. 120 - 121 °C erhält man in farblosen Kristallen, Ausbeute 50 %. Das IR-Spektrum zeigt eine intensive Bande bei 2220 cm^{-1} (C≡C-Gruppe), die Methylgruppen bei 2950 cm^{-1} sowie zwei intensive Banden bei 1630 und 1660 cm^{-1} (C=O-Gruppen).

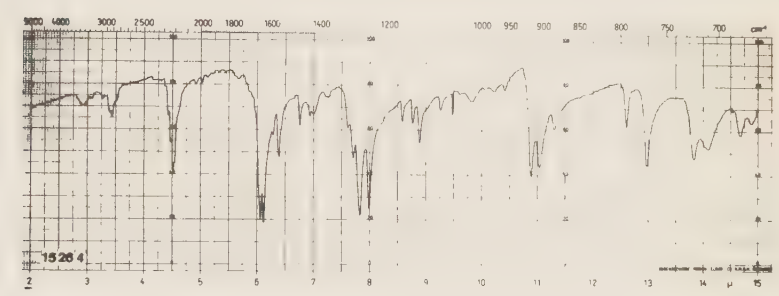
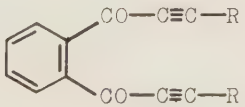


Abb. 13: IR-Spektrum von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 25

Im NMR-Spektrum sind bei τ = 2,2 - 2,8 die aromatischen Protonen (A_2B_2-System) und bei τ = 7,95 die sechs Protonen der Methylgruppen zu finden. Die Intensitäten verhalten sich wie 4 : 6. Aus den spektroskopischen Daten folgt die Konstitution der Verbindung:



R=CH_3

25

2. Komplexbildung mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 1

a) von o-Bis-[p-tolylpropinoyl]-benzol 24

Die Substanz 24 läßt sich analog wie 4 zu einem hellroten Rhodium-

komplex vom Zers.P. 224 °C umsetzen (vgl. S. 9). Dieser Komplex hat ein ähnliches IR-Spektrum wie der von Verbindung 5. Die C=O-Schwingung liegt bei 1650 cm^{-1}, die CH-Schwingung bei 2900 cm^{-1}. Die Bande bei 1515 cm^{-1} ist ebenfalls vorhanden.

Im NMR-Spektrum erscheint für beide Methylgruppen nur ein Singulett bei τ = 7,82. Die Methylgruppen sind daher gleichwertig. Die Analytik ist für C ungenau, was bei Komplexen dieser Art nicht ungewöhnlich ist. Die Werte für H und Cl entsprechen der Erwartung.

5

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform ergibt den Wert 1085 (ber. für 5, bei R=p-Tolyl: 1024,5).

b) von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 25

Durch 24-stündiges Schütteln von 1 mit 25 in benzolischer Lösung bei 20 °C bildet sich ein orangeroter Komplex. Die Dünnschichtchromatographie zeigt, daß der Komplex nicht ganz sauber ist; so bekommt man ein IR-Spektrum, das einige nicht charakteristische schwächere Absorptionen zeigt, die bei verunreinigten Komplexen auftreten.

Sieht man von diesen Banden ab, findet man wieder ein den Komplexen 5 (mit R = C_6H_5 bzw. p-Tolyl) sehr ähnliches Spektrum. Das IR-Spektrum zeigt keine C≡C-Schwingung mehr, aber eine C=O-Bande bei 1650 cm^{-1} sowie die für diese Komplexe charakteristische Bande bei 1515 cm^{-1}.

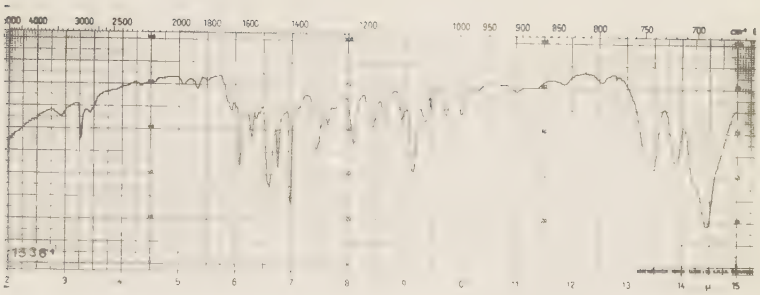


Abb. 14: IR-Spektrum vom Rhodiumkomplex 5, R = CH_3

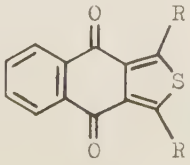
Der Komplex schmilzt ab 190 °C unter Zersetzung. Das NMR-Spektrum zeigt für beide Methylgruppen ein Singulett bei τ = 7,2.

3. Reaktionen der Komplexe

a) von o-Bis-[p-tolylpropinoyl]-benzol

α) mit Schwefel

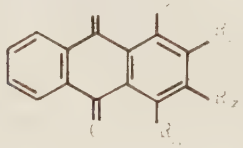
Der Komplex wird in siedendem Xylol 2,5 h mit Schwefel behandelt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man einen gelben Stoff vom Fp. 225 °C in 45 % Ausbeute. Im IR-Spektrum sieht man neben der erwarteten CO-Bande bei 1670 cm^{-1} die CH-Schwingung der Methylgruppen bei 2920 cm^{-1}. Das NMR-Spektrum zeigt die aromatischen Protonen (τ = 1,65 - 2,8). Die beiden Methylgruppen geben nur ein Signal (τ = 7,55). Mit früheren Ergebnissen spricht dies für die Konstitution eines 4,9-Dioxo-1,3-di-(p-tolyl)-4,9-dihydro-‹naphtho [2,3-c]-thiophen›.



R=p-Tolyl

ß) mit Phenylbenzoyl-acetylen

Analog wie bei 19 liefert die Reaktion (R = p-Tolyl) in 82 % Ausbeute 3-Phenyl-1, 4-(p-tolyl)-2-benzoyl-anthrachinon, Fp. 320 °C.



R = p-Tolyl;
$R_1 = C_6H_5$; $R_2 = COC_6H_5$

22

Die Struktur wird durch Massen-, UV-, IR- und NMR-Spektroskopie sowie durch die Elementaranalyse bestätigt. Interessant ist hierbei, daß beide Methylgruppen nur ein Singulett bei τ = 7, 73 geben.

b) von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol

Es zeigt sich, daß die Einführung von Methylgruppen in die Phenylreste die Reaktion des Diacetylendions nicht beeinflußt. Nun ist die Frage zu prüfen, ob bei einer größeren Änderung des Restes R diese Komplexreaktion möglich ist. Hierbei bietet sich die Methylgruppe an, deren elektronische Einflüsse im Molekül gering sein dürften.
Außerdem kann eine Methylgruppe zur Carbonsäure oxidiert werden, so daß dadurch der Syntheseweg zu weiteren Anthrachinonderivaten eröffnet wird. Vor allem soll so die Möglichkeit geschaffen werden, wasserlösliche Anthrachinonverbindungen zu erhalten, was für eine eventuelle Anwendung dieser Chinone als Farbstoffe bzw. Pharmazeutika von Bedeutung sein könnte.

Reaktion mit Diphenylacetylen ($R_1 = R_4 = CH_3$)

Der Komplex 5 reagiert bei 140 °C in Xylol mit Diphenylacetylen zu einem gelben Produkt. Nach 2, 5 h erhält man in 51 % Ausbeute feine Nadeln vom Fp. 194 °C. Im IR-Spektrum ist keine C≡C-Gruppe mehr zu sehen. Die CH-Schwingungsbande der Methylprotonen liegt bei 2920 cm^{-1}, die intensive CO-Bande bei 1670 cm^{-1}. Das Massenspektrum ergibt ein Molekulargewicht von 388.

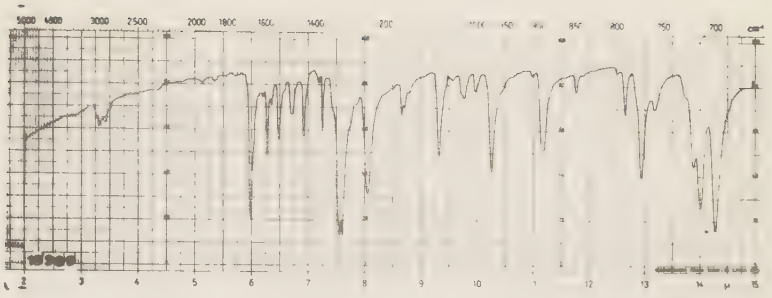
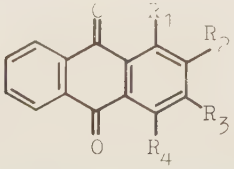


Abb. 15: IR-Spektrum von 1, 4-Dimethyl-2, 3-diphenyl-anthrachinon 29

Im NMR-Spektrum findet man ein Singulett für beide Methylgruppen bei τ = 7, 56. Das UV-Spektrum zeigt folgende Absorptionen: ν = 24, 8 . 10^3 cm^{-1} (angedeutete Schulter), ν = 26, 8 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 3, 56 und ν = 37, 5 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4, 39 (Maxima). Die analytischen Werte der Elementaranalyse sowie die spektroskopischen Daten ergeben die Konstitution von 29 als 1, 4-Dimethyl-2, 3-diphenyl-anthrachinon.



$R_1 = R_4 = CH_3$;
$R_2 = R_3 = C_6H_5$

29

Der Versuch zeigt, daß bei R = CH_3 ebenso wie bei R = C_6H_5 bzw. p-Tolyl die neue Anthrachinonsynthese möglich ist. Es ist zu erwarten, daß auch andere aliphatische Reste ebenso reagieren.

B'. Änderung des aromatischen Systems A

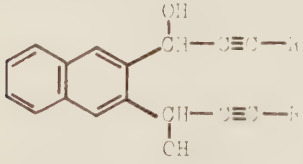
1. Darstellung von 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin 31

a) Darstellung von 2, 3-Bis-[3-hydroxy-1-phenyl]-propin-(1)-yl]-naphthalin 30

Die Reaktion von Phenyläthinyl-magnesiumbromid mit Naphthalin-2, 3-dialdehyd liefert in THF einen Stoff vom Fp. 155 - 158 °C, die Ausbeute beträgt 70 %. Diese Substanz kristallisiert in schönen farblosen Quadern oder Prismen. Das IR-Spektrum zeigt die OH-Bande bei 3330 cm^{-1}, die aliphatischen CH-Protonen bei 2880 cm^{-1} sowie die C≡C-Schwingung bei 2230 cm^{-1}.

Im NMR-Spektrum findet man die Protonen der OH-Gruppen bei τ = 7, 2, die der CH-Gruppen bei τ = 4, 19 und die aromatischen Protonen bei τ = 2, 1 - 3, 3.

Die spektroskopischen sowie die analytischen Daten bestätigen die Konstitution für 30.



b) Darstellung von 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin 31

Die Synthese von 31 gelingt in 71 % Ausbeute durch Oxidation des Dicarbinols mit Braunstein. Man erhält die Substanz als schwach gelbe Kristalle vom Fp. 120 °C. Das Molekulargewicht wurde massenspektroskopisch bestimmt (M^+ = 384). Das IR-Spektrum zeigt die intensive C≡C-Schwingung bei 2200 cm^{-1} sowie die intensive C=O-Schwingung bei 1650 (aufgespalten) und 1615 cm^{-1}. Im NMR-Spektrum findet man nur aromatische Protonen bei τ = 1, 5 - 2, 7.

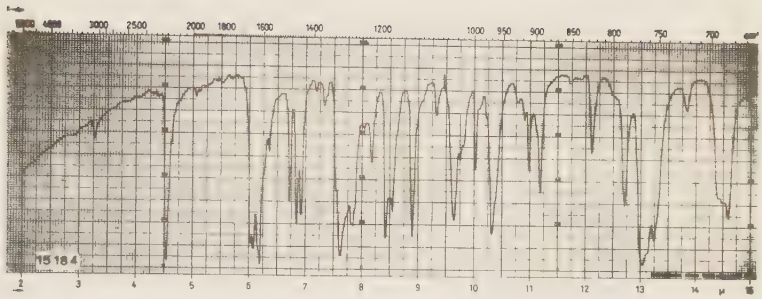
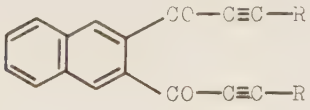


Abb. 16: IR-Spektrum von 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin 31

Diese spektroskopischen Daten sowie die Elementaranalyse bestätigen, daß das Dicarbinol vollständig zu 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin 31 oxidiert wird.

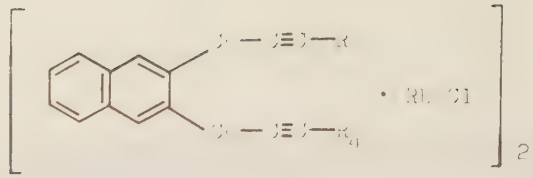


R=C_6H_5

31

2. Komplexbildung von 31 mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 1

Durch 48-stündiges Schütteln der beiden Produkte in benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur bildet sich ein gelber Rhodiumkomplex vom Fp. 153 - 157 °C. Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung liefert einen Wert, der auf einen zweikernigen Komplex 32 schließen läßt ($CHCl_3$: MG. ber.: 1568; gef.: 1590).
Damit steht auch die C, H- und Cl-Analytik in Einklang. Da das IR-Spektrum über die Bindungsverhältnisse keinen eindeutigen Schluß zuläßt, formuliere ich den Komplex summarisch wie folgt:



Man findet im IR-Spektrum sowohl die Acetylenbande bei 2200 cm^{-1}

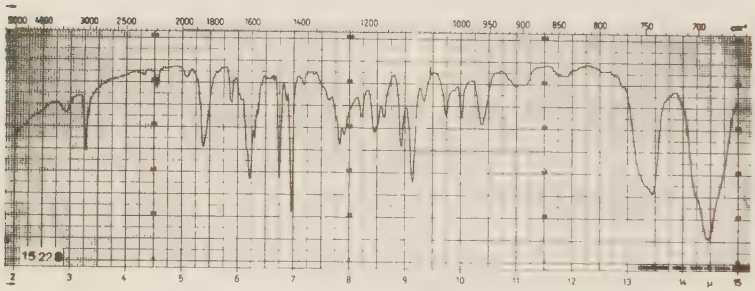
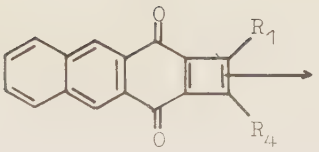


Abb. 17: IR-Spektrum des Rhodium-π-Komplexes $\underline{\underline{32}}$

als auch Banden bei 1960, 1855, 1700 und 1610 cm^{-1}. Im UV-Spektrum treten Absorptionen bei ν = 29,2 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4,12 und bei ν = 34,5 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 5,00 (Maxima) auf.
Während o-Bis-[arylpropinoyl]-benzol (Aryl = C_6H_5 bzw. p-Tolyl) bei Zimmertemperatur sofort einen einkernigen Komplex bildet, bei dem wahrscheinlich eine "Cyclobutadien"-Struktur vorliegt, findet man hier zuerst einen zweikernigen Acetylen-π-Komplex, in dem noch keine Valenzisomerisierung der beiden Acetylengruppen erfolgt ist.

Erhitzt man diesen Komplex $\underline{\underline{32}}$ in Xylol mit Triphenylphosphin auf 140 °C, dann ändert die Lösung ihre Farbe von gelb nach rot. Man erhält, wie das IR-Spektrum zeigt, einen neuen Komplex $\underline{\underline{33}}$ vom Fp. 139 °C +).

+) Auch hier kann eine Metallocyclopentadien-Struktur wie $\underline{\underline{5b}}$ diskutiert werden.



$R_1=R_4=C_6H_5$

$L=(C_6H_5)_3P$

33

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform zeigt, daß nunmehr ein einkerniger Komplex vorliegt (MG. ber.: 1046,5; gef.: 893). Das osmometrisch gemessene Molekulargewicht weist auf eine geringe Dissoziation des Komplexes hin.

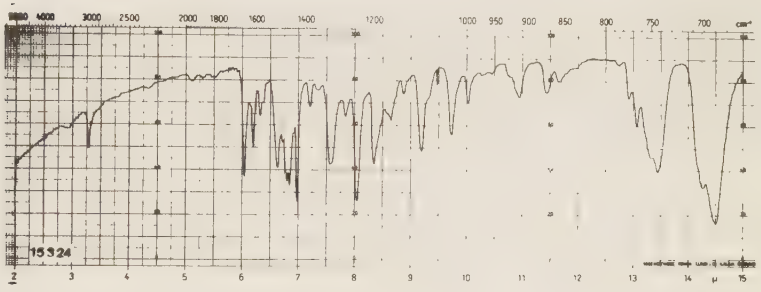


Abb. 18: IR-Spektrum des Rhodiumkomplexes 33

Das IR-Spektrum von 33 ist dem des Rhodiumkomplexes 5 (Benzolderivat) sehr ähnlich. Man findet wieder die C=O-Bande bei 1655 cm^{-1}, aber keine C≡C-Bande und keine Banden, die auf einen Acetylen-π-Komplex hinweisen. Ebenso findet man die charakteristische Bande bei 1510 cm^{-1}.

Das UV-Spektrum ist wenig charakteristisch (ν = 23,5 . 10^3 cm^{-1}, $\log\varepsilon$ = 4,00 und ν = 34,0 . 10^3 cm^{-1}, $\log\varepsilon$ = 4,90).

Offensichtlich lagert sich das Diketodiacetylen erst beim Erhitzen in den "Cyclobutadien"-π-Komplex um.

3. Reaktion der Komplexe 32 bzw. 33 mit Acetylenderivaten

a) mit Diphenylacetylen

Erhitzt man den Rhodiumkomplex 33 mit Tolan in Xylol 2,5 h auf 140 °C, so erhält man einen gelben Stoff vom Fp. 295 °C; die Ausbeute beträgt 57 %. Das IR-Spektrum zeigt die intensive C=O-Bande bei 1680 cm^{-1}, aber keine C≡C-Schwingungsbande.

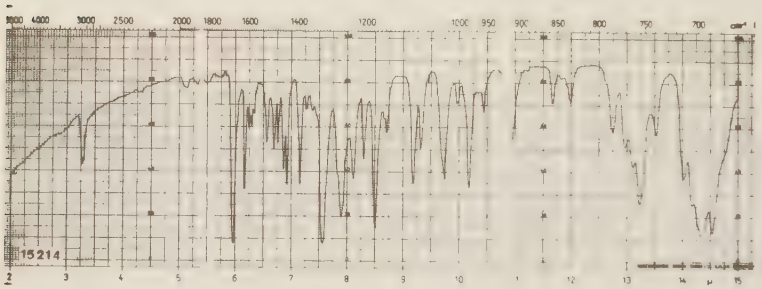
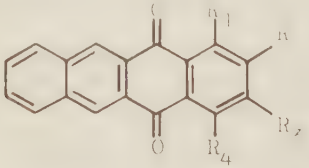


Abb. 19: IR-Spektrum von 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-naphthacen-chinon-(5, 12) 34

Das Massenspektrum ergibt ein Molekulargewicht von 562. Im NMR-Spektrum sind nur aromatische Protonen bei τ = 1,47 - 3,2 zu finden. Das UV-Spektrum zeigt bei ν = 25,7 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4,03; ν = 33,5 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4,84 und bei ν = 41,0 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4,90 Maxima, also ein ähnliches Spektrum wie Naphthacenchinon-(5, 12).



34

Aus den spektroskopischen Daten und der Elementaranalyse kann in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen die Konstitution von 34 als 1, 2, 3, 4-Tetraphenyl-naphthacenchinon-(5, 12) abgeleitet werden.

Arbeitet man stattdessen mit dem Komplex 32, so erhält man das Naphthacenchinon 34 in 70 % Ausbeute.

b) mit Phenylacetylen

Entsprechend a) erhält man mit Phenylacetylen eine gelbe Stubstanz 35 vom Fp. 268 °C. Die Ausbeute beträgt 54 %.

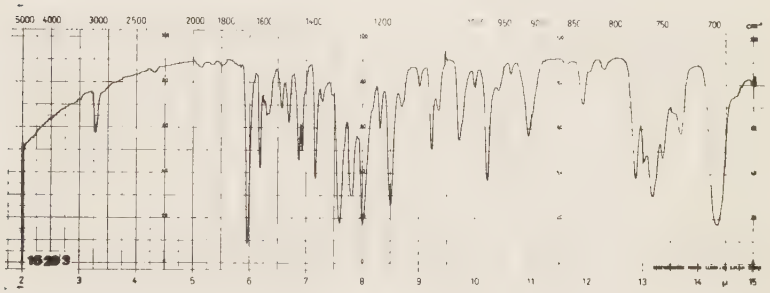
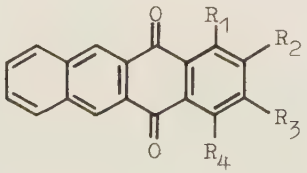


Abb. 20: IR-Spektrum von 1, 2, 4-Triphenyl-naphthacen-chinon-(5, 12) 35

Das Molekulargewicht wurde massenspektroskopisch bestimmt (MG. 486). Im UV-Spektrum finden sich Absorptionen bei ν = 25,7 . 10^3 cm^{-1}, $\log \varepsilon$ = 3,98; ν = 33,3 . 10^3 cm^{-1}, $\log \varepsilon$ = 4,73 und ν = 41,0 . 10^3 cm^{-1}, $\log \varepsilon$ = 4,82 (Maxima).
Das NMR-Spektrum zeigt nur aromatische Protonen (τ = 1,3 - 3,15).



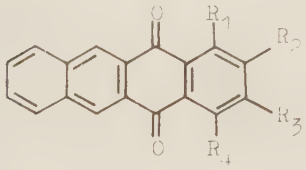
$R_1=R_2=R_4=C_6H_5$;
$R_3=H$

35

Die Analytik ergibt die Struktur von 35 als 1, 2, 4-Triphenyl-naphthacenchinon-(5, 12).

c) mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester

Wie mit Phenylacetylen erhält man mit Acetylendicarbonsäure-ester in 50 % Ausbeute eine Verbindung 36, die bei 242 °C schmilzt und in gelben Nadeln kristallisiert. Das massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewicht (554), das IR-Spektrum (1720 cm^{-1}: CO-Bande der beiden Estergruppen, 1670 cm^{-1}: CO-Bande des Chinonsystems) sowie das NMR-Spektrum (CH_3: τ = 9, 08 Triplett, CH_2: τ = 6, 09 Quartett, aromatische Protonen: τ = 1, 45 - 2, 8; Protonenverhältnis 6 : 4 : 16) sprechen für die Struktur:



$R_1 = R_4 = C_6H_5$;

$R_2 = R_3 = C_2H_5$

36

also 1, 4-Diphenyl-naphthacencinon-(5, 12)-2, 3-dicarbonsäure-diäthylester.

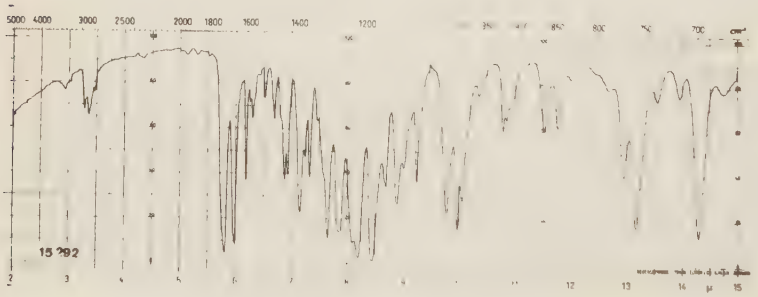


Abb. 21: IR-Spektrum von 1, 4-Diphenyl-naphthacenchinon-(5, 12)-2, 3-dicarbonsäure-diäthylester 36

Ebenso steht damit das UV-Spektrum (ν = 25, 2 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 3, 85; ν = 33, 2 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4, 52 und ν = 34, 0 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4, 92) und die C, H-Analytik in Übereinstimmung.

2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin zeigt somit das gleiche Verhalten wie das entsprechende Benzolderivat. Man kann also das aromatische System A variieren und so den Anwendungsbereich der beschriebenen Chinonsynthese entscheidend erweitern.

IV. Thermische Zersetzung der Rhodiumkomplexe

1. Thermische Zersetzung des Rhodiumkomplexes 5

Erhitzt man den Rhodiumkomplex in einer Schmelze von trans-Stilben auf 280 - 290 °C etwa 2,5 h, so erhält man einen gelben Stoff vom Fp. 283 - 284 °C in 30 % Ausbeute. Das Massenspektrum ergibt ein Molekulargewicht von 334.

Das UV-Spektrum zeigt folgende Absorptionen:
bei $\nu = 25,3 \cdot 10^3\ cm^{-1}$, $\log \varepsilon = 3,80$; $\nu = 33,7 \cdot 10^3\ cm^{-1}$, $\log \varepsilon = 4,51$ und $\nu = 41,5 \cdot 10^3\ cm^{-1}$, $\log \varepsilon = 4,66$ (Maxima).

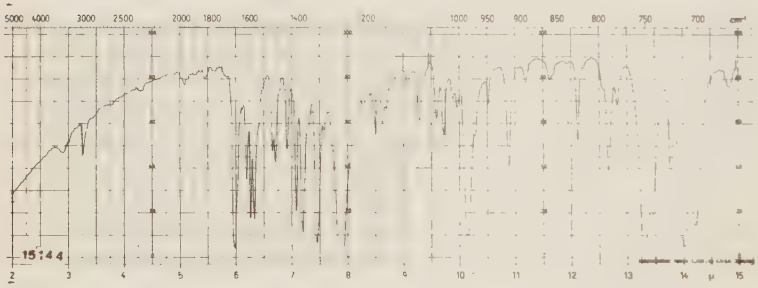
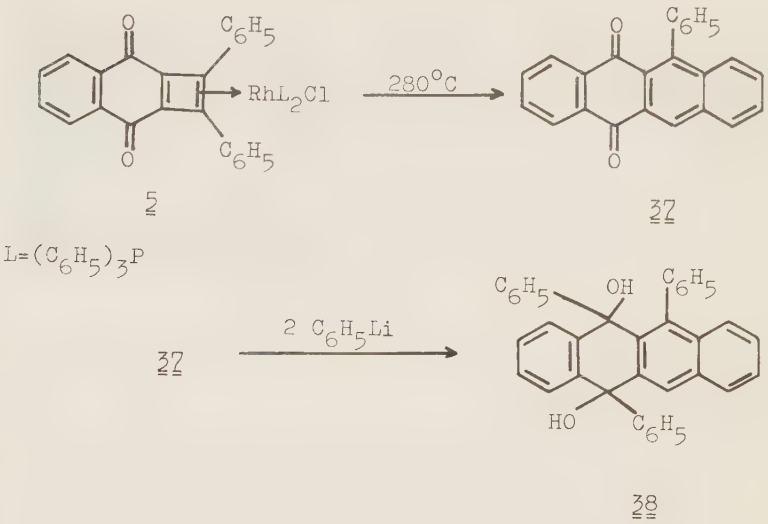


Abb. 22: IR-Spektrum von 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12) 37

Im IR-Spektrum ist keine C≡C-Schwingungsbande mehr zu sehen, die intensive C=O-Bande liegt bei 1670 cm^{-1}.
Diese spektroskopischen Daten sowie die analytischen Werte für C und H stehen mit der Konstitution von 37 als einem 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12) in Übereinstimmung. Letztere Verbindung ist in der Literatur beschrieben. Der Autor gibt denselben Fp. 283 - 284 °C an und ein UV-Spektrum, das mit dem von 37 völlig identisch ist [26, 27]. Ferner beschreibt der Autor das Reaktionsprodukt von 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12) mit Phenyllithium, wobei ein Diol vom Fp. 230 - 231 °C entsteht. Die mit der Verbindung 37 analog durchgeführte Reaktion führt zu einem Diol 38 vom Fp. 229 - 233 °C. Die thermische Zer-

setzung von Komplex 5 läßt sich daher wie folgt formulieren +):



5 37 38

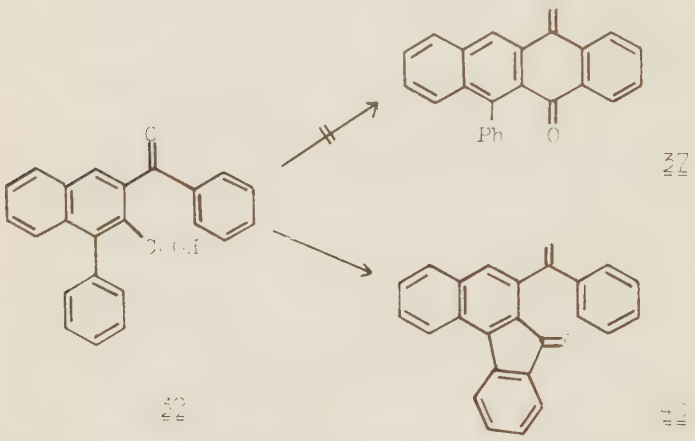
Erhitzt man 5 ohne Lösungsmittel bzw. Verdünnungsstoff auf 280 - 290 °C, so ist die Ausbeute an 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12) sehr gering. Es bilden sich dann hauptsächlich polymere Produkte. Anthracen als Medium liefert schlechtere Ergebnisse als trans-Stilben (16 % Ausbeute).

Darstellungsversuch von 6-Phenyl-naphthacen-chinon-(5, 12) (Synthese nach E. Bergmann)

E. Bergmann beschreibt die Darstellung eines Produktes, dem er die Konstitution eines 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12) zuschreibt [28]. Er setzt 1-Phenyl-naphthalin-2, 3-dicarbonsäure-anhydrid mit der Grignardverbindung aus Brombenzol um. Es bildet sich eine Benzoyl-naphthalin-carbonsäure 39, die durch konz. H_2SO_4 cyclisiert wird.

+) H. Jäkle hat 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12) auf anderem Wege hergestellt. Die physikalischen Daten (UV-, IR-Spektrum, Fp. und M. Fp.) sind identisch.

Der Autor gibt einen Fp. von 215 °C für die entstehende Substanz an; diese Verbindung reagiert mit nur einem Mol Phenyllithium.
Die Synthese nach E. Bergmann wurde wie angegeben durchgeführt und liefert ein Produkt vom Fp. 212 °C. Das Massenspektrum ergibt das richtige Molekulargewicht von 334.



Im UV-Spektrum findet man Absorptionen bei $\nu = 23 \cdot 10^3$ cm^{-1}, $\log \varepsilon = 4,09$; $\nu = 30 \cdot 10^3$ cm^{-1} (Schulter); $\nu = 35 \cdot 10^3$ cm^{-1}, $\log \varepsilon = 5,57$ und $\nu = 40,5 \cdot 10^3$ cm^{-1}, $\log \varepsilon = 5,60$ (Maxima).
Vergleicht man dies mit dem Spektrum des unsubstituierten Naphthacenchinons, so findet man einen ganz anderen Verlauf des Spektrums.

Im IR-Spektrum treten zwei C=O-Banden bei 1705 und bei 1670 cm^{-1} auf. Die Bande bei 1705 cm^{-1} ist charakteristisch für ein Fluorenon.

Die Substanz von E. Bergmann kann also kein 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12) sein. Schon B. Rütimeyer hat 1953 darauf hingewiesen, daß das Produkt von E. Bergmann ein Fluorenon wie 40 sein muß, das von R. Scholl schon früher dargestellt wurde [26]. Dieser Autor gibt einen Fp. von 220 °C an. Die physikalischen Daten bestätigen diese Annahme eindeutig.

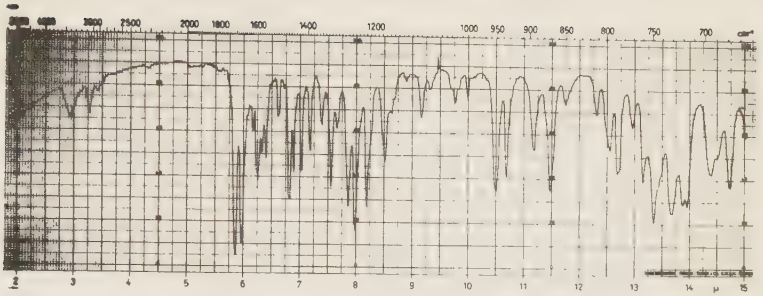


Abb. 23: IR-Spektrum des "Bergmann-Produktes" 40

2. Thermische Zersetzung der Komplexe 32 bzw. 33

Erwärmt man den Rhodiumkomplex 33 in einer Schmelze von trans-Stilben auf 280 - 290 °C, so bildet sich ein gelber Stoff vom Fp. 303 - 305 °C (Ausbeute beträgt 30 %).

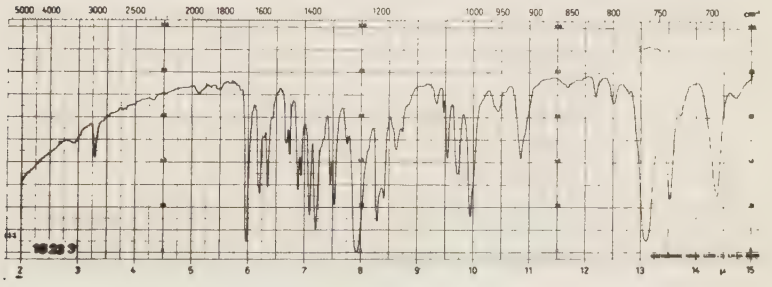
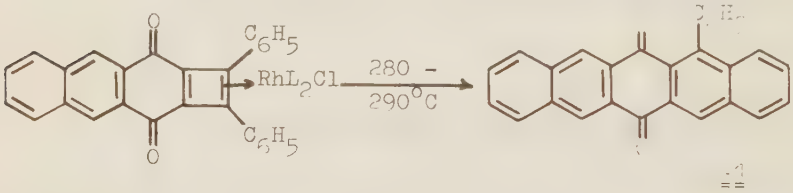


Abb. 24: IR-Spektrum von 5-Phenyl-pentacenchinon-(6, 13) 41

Das Massenspektrum liefert das Molekulargewicht des neuen Stoffes (M^+: 384). Im IR-Spektrum tritt keine C≡C-Bande auf, dagegen die C=O-Schwingung bei 1670 cm^{-1}. Das UV-Spektrum zeigt Absorptionen bei ν = 24,5 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4,25; ν = 33,0 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 5,09 und bei ν = 40,5 . 10^3 cm^{-1}, log ε = 4,87. Im NMR-Spektrum finden sich nur aromatische Protonen (τ = 1,18 - 2,8).

Auf Grund der Spektren sowie der Reaktion des Benzolderivates erscheint mir für 41 die Konstitution eines 5-Phenyl-pentacenchinon-(6,13) als wahrscheinlich [+].



Durch diese neue Isomerisierungsreaktion kann man auf einfachem Wege Naphthacen- und Pentacenchinone darstellen, die sonst nur über komplizierte Synthesen erreichbar sind.

+) H. Muhm, Diplomarbeit 1970. Durch Zinkstaubdestillation erhält man, wie für ein Pentacenderivat erwartet, einen blauen Kohlenwasserstoff.

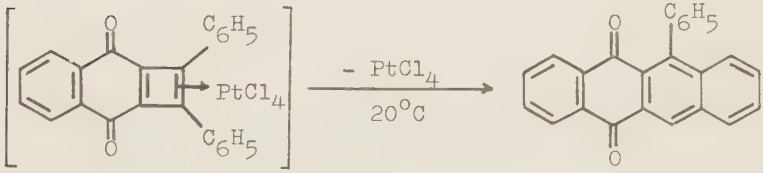
V. Variation des Metalls bei der Komplexbildung

Bei den oben erwähnten Komplexreaktionen wurde immer Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid verwendet. Nun sollen auch andere Metallkomplexe eingesetzt werden, um zu sehen, ob diese Reaktionen nicht nur auf Rhodium(I)-Komplexe beschränkt sind.

1. Reaktionen mit Platin(IV)-chlorid

a) mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol $\underline{\underline{4}}$

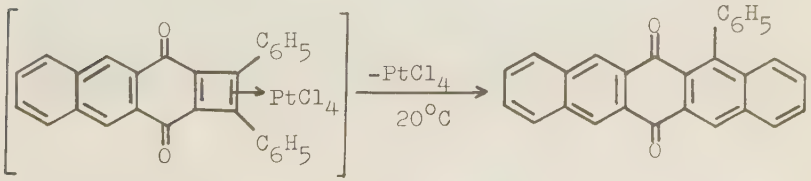
Schüttelt man $\underline{\underline{4}}$ mit $PtCl_4$ fünf Tage in Benzol bei Zimmertemperatur, so erhält man einen gelben Stoff in 16 % Ausbeute. Fp., Misch-Fp., Rf-Wert, IR- sowie UV-Spektrum sind mit den Werten von Substanz $\underline{\underline{37}}$ identisch.
Die Reaktion kann man über einen instabilen Platin-Komplex wie folgt formulieren:



$\underline{\underline{37}}$

b) mit 2,3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin $\underline{\underline{31}}$

Analog zu a) erhält man beim Schütteln von $\underline{\underline{31}}$ und $PtCl_4$ in Benzol einen gelben Stoff in 20 % Ausbeute.

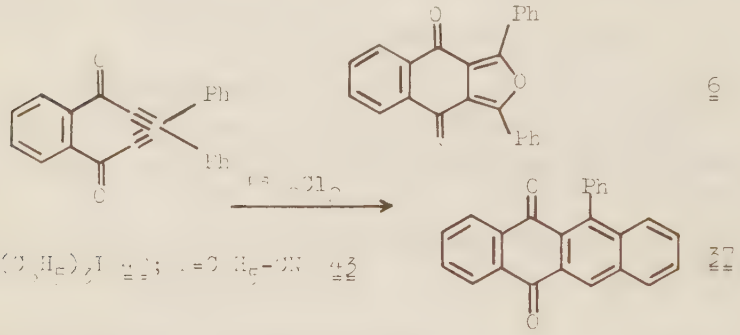


$\underline{\underline{41}}$

Fp., Misch-Fp., Rf-Wert, IR- sowie UV-Spektrum sind mit den Werten von Substanz 41 identisch (vgl. S. 41). Es entsteht also 5-Phenylpentacenchinon-(6, 13).

2. Reaktion von Palladium(II)-Komplexen mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4

Beim Schütteln des Diacetylendions 4 mit Palladium-Verbindungen wie:



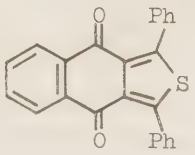
bilden sich Komplexe, die schon bei Zimmertemperatur zersetzt werden. Sie wurden daher nicht isoliert, sondern sofort für weitere Reaktionen verwendet.

Diese Komplexe reagieren mit Sauerstoff, in Gegenwart von 43 sogar schon bei 20 °C. Die Ausbeuten sind allerdings gering. Als Nebenreaktion tritt immer die Isomerisierung des Diacetylendiketons zu 37 auf. Bei Komplex 42 kann die Isomerisierungsreaktion dagegen bis zu einer Ausbeute von 50 % gesteigert werden. Palladium erweist sich damit als bester Katalysator dieser Reaktion.

3. Reaktion von $[Fe(CO)_4]_3$ mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4

Eisencarbonyle bilden mit 4 eine Vielzahl von Komplexen, die sich auch chromatographisch nicht trennen lassen. Daher wird das Komplexgemisch für die weiteren Umsetzungen benützt.

Diese Eisenverbindungen reagieren mit Schwefel in xylolischer Lösung bei 140 °C zu:



12

Die Ausbeute beträgt 10 %.

4. Reaktion von Bis-[triphenylphosphin]-nickel(II)-chlorid 44

a) mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4

Schüttelt man 4 mit dem Nickelkomplex 44 in Xylol bei 20 °C drei Tage lang, so bildet sich eine intensiv gefärbte violette Lösung und ein leicht ockerfarbener Niederschlag.
Beim Verdünnen der Lösung mit Benzol, Chloroform oder Petroläther verschwindet allmählich die violette Farbe, und es fällt noch mehr von dem Niederschlag aus, der in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist. Daher ist eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung dieses Komplexes nicht möglich, ebensowenig kann er umkristallisiert werden.

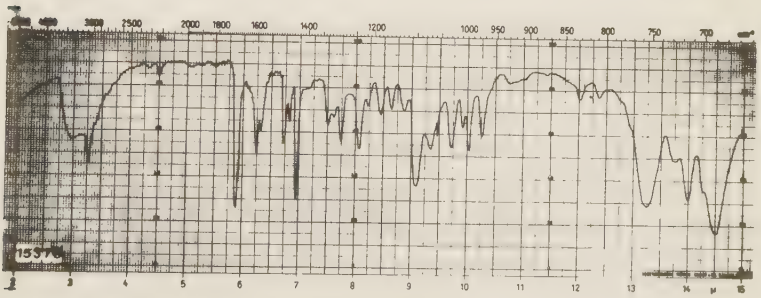
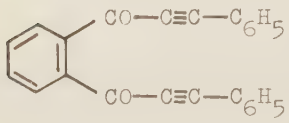


Abb. 25: IR-Spektrum des Nickelkomplexes 44 mit 4

Im IR-Spektrum findet man bei 2220 cm^{-1} eine schwache, bei 1700 und bei 1600 cm^{-1} je eine intensive Bande. Es liegt wahrscheinlich ein Acetylen-π-Komplex vor (vgl. S. 56), über dessen Struktur nichts Genaues ausgesagt werden kann. Ein "Cyclobutadien"-Komplex wie bei der Rhodium-Verbindung hat sich wahrscheinlich nicht gebildet. Die Analytik liefert für C einen zu kleinen Wert, für Cl, H, Ni und P Werte, die für folgende Zusammensetzung des Komplexes sprechen:



b) thermische Reaktion des Nickel-Komplexes

Erhitzt man den Nickelkomplex a) in Xylol zusammen mit Tolan auf 140 °C, so findet man nur das gelbe Isomerisierungsprodukt 37: 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12).
Die Ausbeute beträgt 17 %. Das erwartete Reaktionsprodukt mit Tolan kann nicht nachgewiesen werden.

Bei den Versuchen mit weiteren Metallen der 8. Nebengruppe zeigt sich, daß hierbei sowohl die beschriebene Isomerisierungsreaktion als auch die Additionsreaktionen gelingen. Das wichtigste Ergebnis aber ist, daß auch billige Elemente wie Eisen bei der Additionsreaktion eingesetzt werden können.

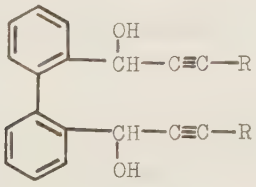
VI. o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl 46

Während in allen zuvor erwähnten Beispielen die Anordnung der Acetylengruppen im Molekül nicht variiert wird, soll zum Schluß ein völlig neues System untersucht werden.

1. Darstellung von o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl 46

a) von o, o' -Bis-[3-hydroxy-1-phenyl-propin-(1)-yl]-diphenyl 45

Durch Reaktion von Diphenaldehyd mit Phenyläthinyl-magnesiumbromid erhält man eine Substanz (78 % Ausbeute) vom Fp. 160 - 163 °C. Das Molekulargewicht wurde massenspektroskopisch (414) und osmometrisch (407, 7 ± 12) bestimmt. Im IR-Spektrum findet man bei 3320 cm^{-1} die OH-Bande, bei 2920 cm^{-1} andeutungsweise die CH-Bande (aliphatisch) und bei 2270 cm^{-1} die schwache Bande der C≡C-Valenzschwingung. Das NMR-Spektrum zeigt neben den aromatischen Protonen die beiden aliphatischen Protonen bei τ = 7, 8 und der OH-Gruppe bei τ = 6, 75 im Verhältnis 9 : 1 : 1.



R=C_6H_5

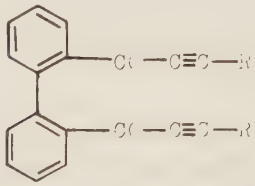
45

Die analytischen Daten sowie die Elementaranalyse bestätigen die angenommene Struktur von 45.

b) von o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl 46

Durch Behandeln des Dicarbinols mit Braunstein erhält man 46 als einen Stoff, der in schönen hellgelben Prismen kristallisiert. Die Ausbeute beträgt 80 %, Fp. 115 - 117 °C. Diese Verbindung wurde in der Literatur auf anderem Wege erhalten (Literatur-Fp. 117 °C) [29]. Die IR-Spektren beider Produkte sind identisch. Die Elementaranalyse

sowie Massen- und NMR-Spektrum bestätigen die Konstitution:



R=C_6H_5

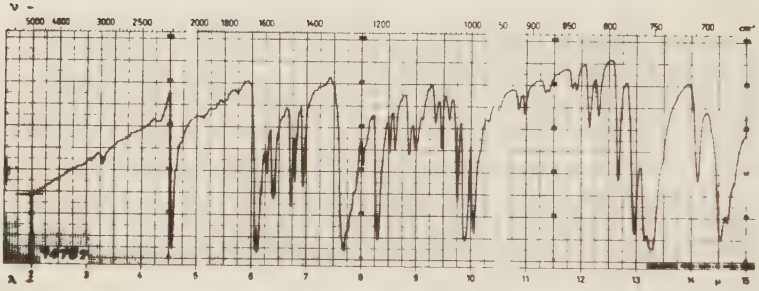
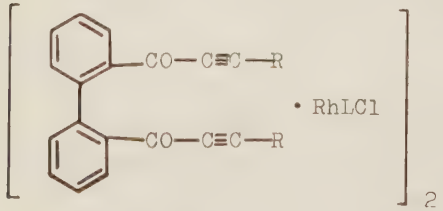


Abb. 26: IR-Spektrum von o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl 46

2. Komplexbildung von o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl 46 mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 1

Schüttelt man die Substanz 46 zusammen mit dem Komplex 1 bei 20 °C in Benzol zwei Tage lang, so erhält man einen orangeroten Komplex in 60 % Ausbeute. Der Zers.-Fp. beträgt 173 - 180 °C.



R=C_6H_5
L=$(C_6H_5)_3P$

47

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung ergibt die Zusammensetzung des Komplexes (MG. gef.: 1068; ber.: 1062,5). Die Analytik für C, H sowie Cl bestätigt diese Zusammensetzung. Im IR-Spektrum findet man bei 2200 cm^{-1} die C≡C-Gruppe, bei 1860 und 1610 cm^{-1} sehr intensive Banden. Dies spricht für einen Acetylen-π-Komplex (vgl. S. 52).

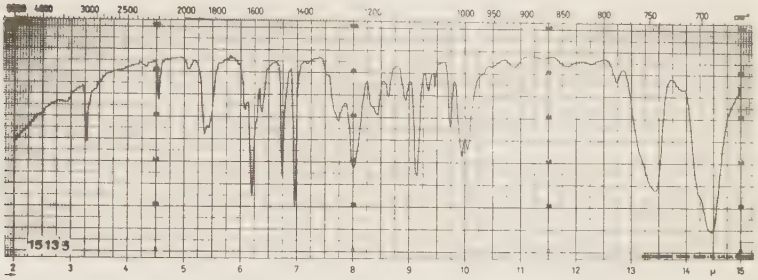
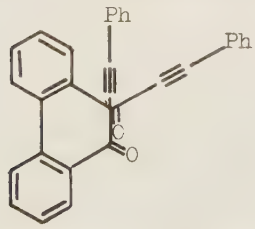
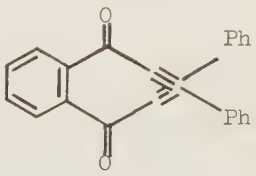


Abb. 27: IR-Spektrum des Rhodium-Komplexes 47

Eine dem Benzolderivat vergleichbare Valenzisomerisierung der beiden Acetylengruppen zu einem "Cyclobutadien"-Komplex tritt hier nicht auf. In diesem Molekül können sich die beiden Acetylenreste nicht so gut überkreuzen wie im Benzolderivat 4:



46



4

Außerdem würde bei der Cyclisierung der Acetylene ein 8-Ring entstehen, während sich bei 4 ein energetisch günstigerer 6-Ring bildet. Daher ist es nicht überraschend, wenn bei 46 die vergleichbare Reaktion nicht erfolgt.

VII. Zur theoretischen Deutung der Versuchsergebnisse

1. Zur Struktur der Rhodiumkomplexe

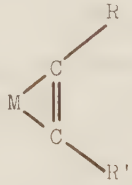
Acetylen-π-Komplexe von Nebengruppenelementen wurden in den letzten Jahren mehrfach untersucht, Ketoacetylen-Komplexe dagegen selten [30]. Es ist zu beobachten, daß bei substituierten Acetylenverbindungen R - C ≡ C - R' die Stabilität der Komplexe stark durch die Substituenten R und R' beeinflußt wird.

Ein wichtiges Kriterium der Bindungsverhältnisse ist die Änderung der C≡C-Valenzschwingung im Komplex, da im allgemeinen Röntgenstrukturuntersuchungen solcher Verbindungen fehlen. So wird beobachtet, daß sich bei elektronenschiebenden Substituenten, wie Alkyl-gruppen, Komplexe bilden, bei denen die C≡C-Schwingungsfrequenz um 130 - 200 cm^{-1} erniedrigt wird. Diese Komplexe sind wenig stabil [30, 31].

Elektronenanziehende Gruppen wie R = COOR, CF_3 begünstigen die Bildung von Acetylen-Metall-Komplexen, bei denen die Frequenzerniedrigung etwa 500 cm^{-1} in Richtung auf den Bereich der C=C-Banden beträgt. Diese Komplexe sind wesentlich stabiler als die erstgenannten [30, 31].

Die weniger stabilen Komplexe bezeichnen J. Chatt und Mitarbeiter als Acetylen-π-Komplexe.

A



B M = Metall

Hierbei wird die Bindung durch Abgabe von Acetylen-π-Elektronen in freie p- oder d-Orbitale des Metalls und durch Rückbindung ("back-donation") von Elektronen aus dem gefüllten d-Orbital des

Metalls in nicht besetzte π^* -Orbitale des Acetylens bewirkt (Fig. A, C).

C

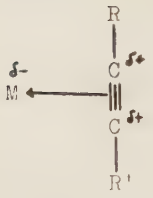
Die zweite Art von Acetylen-Metall-Verbindungen wird durch Fig. B beschrieben. Die Acetylen-π-Elektronen werden so hybridisiert, daß jeweils zwei ungepaarte Elektronen des Acetylens und des Metalls zwei σ-Bindungen bilden. Am einfachsten kann man diesen Komplex als "Metallocyclopropen" bezeichnen.

Nun findet man nicht nur diese beiden Extremfälle, sondern je nach Substituenten alle Übergänge. P. M. Maitlis und Mitarbeiter zeigen, daß alle Acetylen-Komplexe mit Fig. C beschrieben werden können [31].

Bei den sogenannten "σ-Komplexen" ist die Rückbindung ("back-donation") stärker als bei den "π-Komplexen". Wenn man bei ersteren die normale π-Bindung vernachlässigt, kommt man zu dem Grenzfall eines Metallocyclopropens. Natürlich wird diese π-Bindung auch bei den "σ-Komplexen" vorhanden sein.
Es ist daher nicht zweckmäßig, diese Stoffklasse willkürlich in zwei verschiedene Gruppen zu trennen, vor allem, da man sie nicht eindeutig gegeneinander abgrenzen kann. IR-Spektren als einziges Kriterium sind nicht überzeugend. P. M. Maitlis gibt daher den Begriff "σ-Komplex" für Acetylenverbindungen auf.

Die Stabilität der Komplexe hängt, wie schon erwähnt, von den Substituenten R und R' ab. Wie kann man nun die Zunahme der Stabilität bei elektronenanziehenden Substituenten im Acetylen erklären?

Solche Substituenten positivieren die Atome der Dreifachbindung. Daher können mehr d-Elektronen vom Metall zum Acetylen fließen, die Rückbindung ("back-donation") auf das Acetylen wird also stärker.



D π-Bindung

M=Metall

E "back-donation"

Dies hat zur Folge, daß das Metall positiviert und dadurch auch die normale π-Bindung, die Elektronen vom Acetylen zum Metall transportiert, stärker wird (Fig. D).

Zusammenfassend kann man sagen: π-Elektronen werden zum Metall transportiert, d-Elektronen in die π^*-Orbitale des Acetylens. Dieser Vorgang wird durch elektronenanziehende Substituenten im Acetylen begünstigt. Dem entspricht etwa die photochemische Anregung von Acetylenen ($\pi \longrightarrow \pi^*$). Analog werden bei der Komplexbildung π-Elektronen in ein π^*-Orbital transportiert.

Die Änderung der C≡C-Valenzschwingung im Komplex macht diesen Vorgang anschaulich. Wie bei der photochemischen Anregung von Acetylenen die Bindungsordnung in Richtung auf ein Olefin geändert wird, ändert sich je nach Stärke eines ziehenden Substituenten R bzw. R' die Bindungsordnung des Acetylens und damit die Lage der C≡C-Valenzschwingung im IR.

Die Komplexe von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin **48**, 3-Oxo-1, 5-diphenyl-pentadiin-(1, 4) **49**, 3-Oxo-1, 5-dimethyl-pentadiin-(1, 4) **50**, o, o'-Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl **46** und 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin **31** zeigen eine schwache IR-Absorption bei 1960 - 1970 cm^{-1} und eine sehr intensive bei 1855 cm^{-1} [32]. Die Absorption bei 1960 cm^{-1} liegt genau an der Stelle, wo schwache aromatische Oberschwingungsbanden auftreten können. Nur bei den Acetylenen **49** und **50** ist die Absorption stärker und kann nicht allein durch eine aromatische Oberschwingung erklärt werden. Bei diesen beiden Komplexen hingegen tritt sehr leicht die Decarbonylierung unter Bildung einer Rhodium-CO-Verbindung auf [32]. Die Schwingung von CO liegt im Komplex ebenfalls bei 1960 - 1970 cm^{-1}. Wenn also ein kleiner Teil des eingesetz-

ten Ketodiacetylens schon während der Komplexdarstellung decarbonyliert würde - die Decarbonylierung gelingt hier sehr leicht -, könnte die Absorption bei 1960 - 1970 cm^{-1} zwanglos erklärt werden.

Acetylen-π-Komplexe, bei denen die Verschiebung der C≡C-Frequenz so gering ist, sollten nicht so stabil sein, wie die hier aufgeführten Ketoacetylen-Komplexe, die umkristallisiert werden können und nach Monaten noch nicht zersetzt sind.

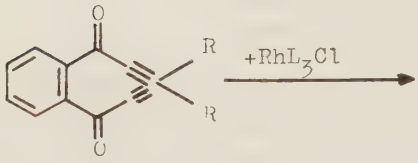
Die experimentellen Ergebnisse wie auch die Messungen anderer Autoren [30] sprechen dafür, daß die Bande bei 1855 cm^{-1} der im Komplex gebundenen Acetylengruppe entspricht, folglich einer Frequenzerniedrigung der C≡C-Valenzschwingung um 345 cm^{-1}.

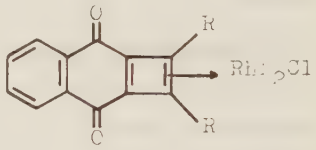
Die C=O-Bande dürfte im Gebiet der aromatischen Schwingungen bei 1600 cm^{-1} liegen. Der in der Literatur beschriebene Iridium-Komplex mit $C_6H_5CO\text{-}C{\equiv}C\text{-}COC_6H_5$ zeigt die CO-Absorption bei 1615 cm^{-1} [30] (das entspricht einer geringen Verschiebung der CO-Bande nach tieferer Frequenz). In dem neu dargestellten Rhodium-Komplex mit $C_6H_5COC{\equiv}CC_6H_5$ ist eine starke Bande bei 1600 cm^{-1} zu finden. Das IR-Spektrum des nicht im Komplex gebundenen Ketoacetylens zeigt bei 1600 cm^{-1} ebenfalls eine Bande (aromatisch), die aber im Verhältnis schwächer ist als die im Komplex. Es ist daher anzunehmen, daß die Bande im Komplex durch Überlagerung der CO-Schwingung und der aromatischen Schwingung entsteht [+].

Die Verhältnisse bei den Komplexen von $\underset{\equiv\equiv}{49}$, $\underset{\equiv\equiv}{50}$, $\underset{\equiv\equiv}{46}$ und $\underset{\equiv\equiv}{31}$ sind etwas komplizierter, da das im Komplex gebundene Molekül zwei Acetylengruppen besitzt. Man findet eine weitere Bande bei 2200 cm^{-1}. In diesen Komplexen sind also noch freie Acetylen-Gruppen vorhanden. Schwächere Banden bei 1700 cm^{-1} (Komplex von $\underset{\equiv\equiv}{31}$) bzw. 1650 cm^{-1} (Komplex von $\underset{\equiv\equiv}{46}$) können nicht zugeordnet werden.

+) A. Segnitz hat inzwischen aus $CH_3C{\equiv}CCOC{\equiv}CCH_3$ und RhL_3Cl ($L = P(C_6H_5)_3$) den Rhodiumkomplex hergestellt. In dieser Acetylenverbindung tritt die aromatische Schwingung bei 1600 cm^{-1} nicht auf. Da auch Triphenylphosphin in diesem Gebiet nur schwache Banden zeigt, kann die intensive Bande des Komplexes bei 1595 cm^{-1} eindeutig der CO-Gruppe zugeordnet werden.

Von o-Bis-[arylpropinoyl]-benzol sowie o-Bis-[methylpropinoyl]-benzol kann kein Acetylen-π-Komplex erhalten werden. Im IR-Spektrum findet man weder bei 2200 cm^{-1} (freie C≡C-Bindung) noch bei 1855 cm^{-1} Absorptionen, die bei den beschriebenen π-Komplexen auftreten. Sehr schwache Banden im Gebiet von 1800 - 2000 cm^{-1} sind aromatischen Oberschwingungen zuzuschreiben. Lage, Form und Intensität dieser Banden sind charakteristisch dafür.

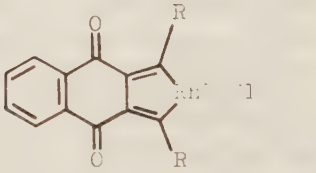




5a

R=C_6H_5

L=$(C_6H_5)_3P$



6

Einen derartigen Komplex erhält man auch aus dem Acetylen-π-Komplex von 2,3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin durch Erhitzen auf 140 °C. Sein IR-Spektrum gleicht dem des Benzolderivats. In den IR-Spektren dieser Verbindungen findet man Banden bei 1650 und 1510 - 1515 cm^{-1}. Zwei verschiedene Strukturen können für den Komplex formuliert werden.

Bei Komplex 5a entsteht ein "Cyclobutadien"-Derivat. Es können beide Doppelbindungen des "Cyclobutadiens" oder nur eine am Metall gebunden sein. Im ersten Fall hätten wir einen wirklichen Cyclobutadien-Komplex, während im zweiten Fall ein selbständiges Naphthochinon vorliegt, das nicht im Komplex gebunden ist. Man müßte dann eher von einem "Cyclobuten"-Komplex (verkapptes Cyclobutadien) sprechen.

Komplex 5 b dagegen wäre ein Metallocyclopentadien. Man kann diese Verbindung als Heterocyclus auffassen, wobei das Heteroatom ein Metall ist.

Für Cyclobutadien- sowie für Metallocyclopentadien-Komplexe gibt es in der Literatur Beispiele [2-4, 14, 15]. Zur Deutung der Komplexe stehen aber nur die IR-Spektren zur Verfügung +). Das NMR-Spektrum von 5 mit R = p-Tolyl bzw. CH_3 zeigt für beide Methylgruppen nur ein Signal. Die Verbindung ist also symmetrisch aufgebaut.

Die IR-Bande bei 1650 cm^{-1} liegt im Gebiet der Chinongruppe und ist sowohl für 5 a als auch 5 b zu erwarten. Die Bande bei 1510 cm^{-1} kann durch einen Cyclobutadien- bzw. "Cyclobuten"-Komplex erklärt werden. Nimmt man an, daß im IR die freie Doppelbindung bei 1650 cm^{-1} absorbiert, dann kann die Frequenzerniedrigung von 140 cm^{-1} mit der Bildung eines Olefin-π-Komplexes erklärt werden (die Frequenzerniedrigung bei solchen Komplexen beträgt 140 - 160 cm^{-1}) [33].

Metallocyclopentadiene zeigen im IR bei 1550 und 1500 cm^{-1} zwei mittelstarke Banden [15]. Obwohl man bei den Komplexen 5 und 33 nur eine Bande im Gebiet von 1510 - 1515 cm^{-1} findet, kann dadurch die Struktur eines Metallocyclopentadiens nicht ganz ausgeschlossen werden. Die beiden Banden könnten eventuell zusammenfallen.

Nur eine Röntgenstrukturanalyse kann die Bindungsverhältnisse eindeutig klären +).

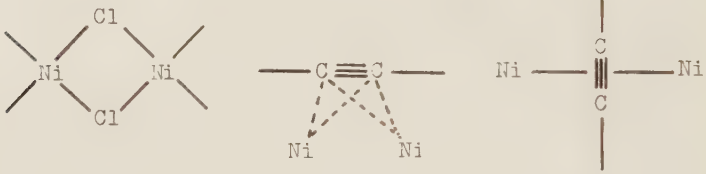
Es dürfte die "Cyclobuten"-Formulierung (verkapptes Cyclobutadien) für den Komplex am wahrscheinlichsten sein, da hier die Koordinationszahl 4 erhalten bleibt, die bei Rhodium(I)-Komplexen überwiegt.

Außerdem bleibt hier das recht stabile Naphthochinonsystem unberührt. In den beiden anderen Formulierungen bekäme Rhodium die Koordinationszahl 5, die nur selten auftritt.

+) Eine Röntgenstrukturanalyse von 5 wird von Herrn Prof. Hoppe, München, Max-Planck-Institut für Leder- und Eiweißforschung, zur Zeit bearbeitet.

Schwierig wird es, wenn man den Nickelkomplex betrachtet. Das Molekulargewicht kann nicht bestimmt werden, da der Komplex in allen untersuchten Lösungsmitteln schwer löslich ist. Daraus kann man schließen, daß mehr als zwei Nickelatome miteinander verbunden sind.

Im IR-Spektrum zeigen sich eine relativ schwache Bande bei 2225 cm^{-1} und eine sehr starke Bande bei 1700 cm^{-1}, sowie eine starke Bande bei 1600 cm^{-1}.



a b c

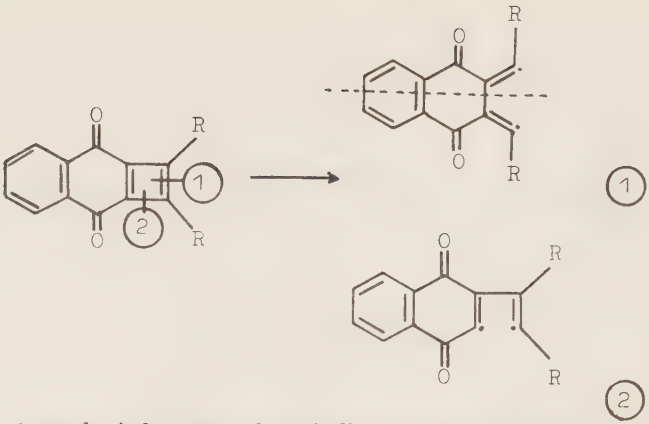
Die Nickelatome werden vermutlich durch Chlor- und Acetylen-Brücken (a - c) zusammengehalten. Acetylenbrücken wie in b) und c) würden eine Frequenzverschiebung von 500 cm^{-1} erklären, die gegenüber der Frequenzerniedrigung von 350 cm^{-1} (vgl. S. 53) bei den beschriebenen Rhodium-Komplexen sehr groß ist (bei Nickel (II) sollte man eine noch geringere Erniedrigung der C≡C-Valenzschwingungsfrequenz erwarten). Die Carbonyl-Gruppe dürfte wieder bei 1600 cm^{-1} liegen.

2. Zur theoretischen Deutung der Komplexreaktionen

a) Additionsreaktionen

Chalkogene und Acetylene werden glatt und in guten Ausbeuten an den im Komplex gebundenen Chinonrest addiert.

In Übereinstimmung mit den physikalischen Daten erweist sich, daß bei den beschriebenen Reaktionen der symmetrische Rest (1) erhalten bleibt.



Die formale Anlagerung der Chalkogene, Acetylene oder des aromatischen Restes erfolgt also unter Erhaltung der Symmetrie. Damit soll nichts über den Mechanismus der Reaktion ausgesagt werden. Man erhält dieselben Produkte bei dem "Biradikal"- wie auch bei dem "Cyclobutadien"-Mechanismus. Bei letzterem muß man eine [2 + 2]-Cycloaddition annehmen +).

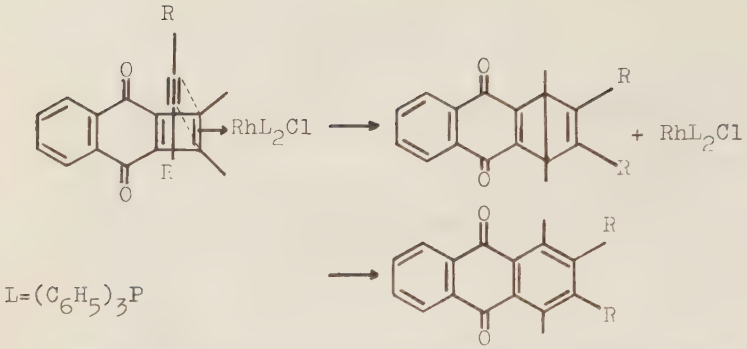
"Asymmetrische" Folgeprodukte wie bei (2), sind in keinem Fall beobachtet worden.

Auch bei der Addition von Phenylbenzoyl-acetylen erhält man das Anthrachinonderivat in guter Ausbeute.

Diese hohe Ausbeute ist umso erstaunlicher, als bei 140 °C Phenylbenzoyl-acetylen von Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid decarbonyliert wird (vgl. S. 7). Andererseits werden Ketone, die in Nachbarschaft keine Acetylengruppe haben, nicht decarbonyliert. Aus der hohen Ausbeute kann man schließen, daß die Anthrachinonbildung wesentlich schneller erfolgt als die Decarbonylierung. Dies ist sinnvoll, weil bei der Decarbonylierung erst ein Triphenylphosphin-Ligand verdrängt werden muß, um einen Acetylen-π-Komplex zu bilden.

+) Eine [2 + 2]-Cycloaddition ist thermisch in Gegenwart von komplexbildenden Metallen erlaubt.

Weitere Reaktionen mit Acetylenderivaten siehe H. Jäkle, Diplomarbeit 1970, Tübingen.



Hingegen kann sich die Acetylenverbindung an das "Cyclobutadien"-Derivat addieren, ohne einen Liganden zu verdrängen (Rhodium-(I) mit der Koordinationszahl 4 bildet meist planare Komplexe).
Das "Cyclobutadien" ist in einem solchen Komplex ohne sterische Hinderung von oben wie von unten angreifbar, wobei sich eine Übergangsverbindung zwischen dem "Cyclobutadien" und dem Acetylen bildet. Intermediär dürfte in einer [2 + 2]-Cycloaddition ein Dewar-Benzol-Derivat entstehen, das sich sofort zum Benzolderivat isomerisiert.

b) thermische Umlagerung

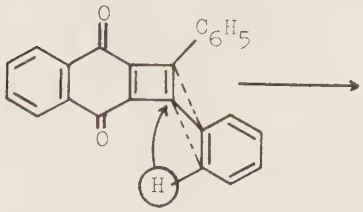
Man kann annehmen, daß der "Cyclobutadien"-Komplex beim Erhitzen unter Bildung eines freien oder nur schwach gebundenen "Cyclobutadien"-Derivates zerfällt. Letzteres addiert intramolekular unter 1, 3-Wasserstoffverschiebung einen Phenylring.

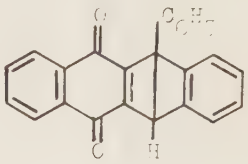
Es können die beiden Mechanismen A [+)] und B diskutiert werden. Der aromatische Kern wird dabei in einem Reaktionsschritt um drei ankondensierte Ringe (B - C) verlängert. Bei Mechanismus A muß die zwischendurch auftretende "meso"-Bindung "anthracenisiert" werden, wobei sich 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12) 37 als stabiles Endprodukt bildet.

+) Eugen Müller und Mitarbeiter formulieren bei der Verdenbildung einen ähnlichen Mechanismus.

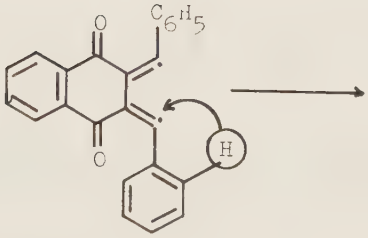
Formuliert man den Mechanismus B, so tritt zwischendurch ein Biradikal auf, das ebenfalls eine 1,3-Wasserstoffverschiebung erfährt.

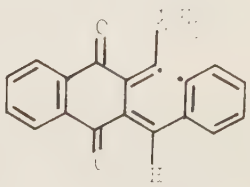
A:

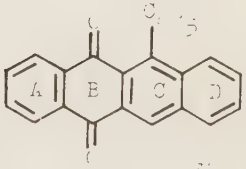




B:



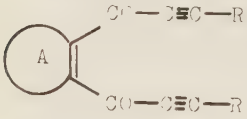




Eine Entscheidung über den Mechanismus dieser Reaktion kann bei den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht getroffen werden.

VIII. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Bildung und dem reaktiven Verhalten von Metallkomplexen verschiedener Acetylenketone, insbesondere von Diacetylendionen:



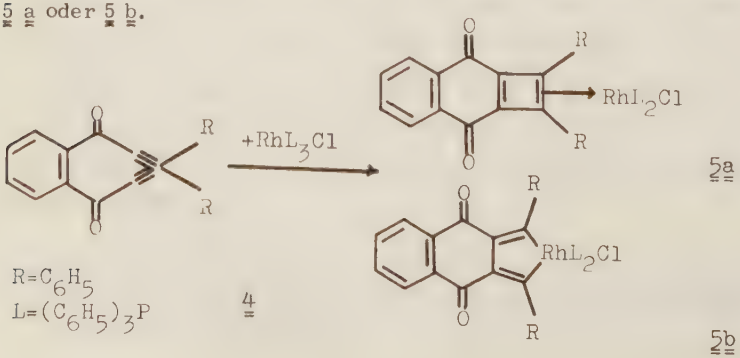
R = C_6H_5, p-Tolyl, CH_3

A =

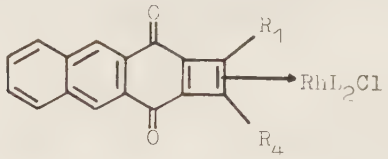
Da solche Diacetylendione in der Literatur nicht beschrieben werden, mußten ihre Synthesen ausgearbeitet werden.

Um Einblick in das komplexchemische Verhalten von Acetylenketonen zu erhalten, wird zuerst 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin C_6H_5-COC≡C-C_6H_5 untersucht. Mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid bildet sich ein sehr stabiler π-Komplex, der erst beim Erhitzen in siedendem Xylol zersetzt wird. Das Acetylenketon wird dabei unter Bildung von Diphenylacetylen decarbonyliert [20]. Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid erweist sich auch bei den anderen Acetylenketonen als idealer Komplexbildner.

Mit o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4 entsteht über die Zwischenstufe eines Acetylen-π-Komplexes eine sehr stabile Rhodium-Verbindung 5 a oder 5 b.



Der primär entstehende Acetylen-π-Komplex kann bei dem Benzolderivat 4 nicht isoliert werden. Beim entsprechenden Naphthalinderivat läßt er sich jedoch abfangen und beim Erhitzen in 33 umwandeln.



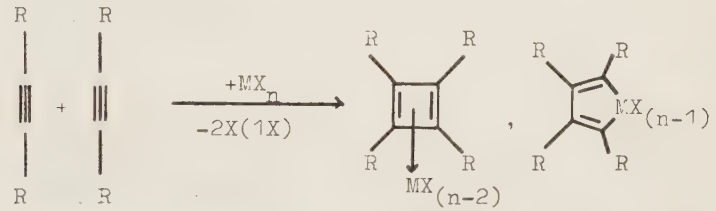
$R_1=R_4=C_6H_5$

$L=(C_6H_5)_3P$

33

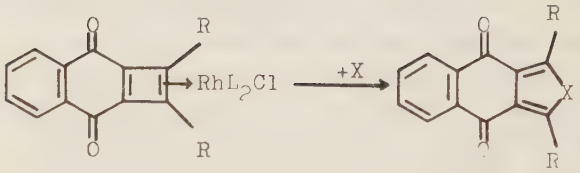
Die Struktur der Komplexe 5 und 33 wird diskutiert. Die beiden Möglichkeiten 5 a und 5 b kommen hierbei in Frage, wobei ich der Struktur 5 a etwas mehr Gewicht geben möchte.

Komplexe von solchen Diacetylenen-diketone sind aus der Literatur nicht bekannt. Eine vergleichbare Reaktion ist die Cyclobutadien- bzw. die Metallocyclopentadien-Bildung aus zwei Molekülen Acetylen:



Beide Bindungsmöglichkeiten von Metallen sind in der Literatur beschrieben worden [4, 12-15]. Sie können sogar bei denselben Ausgangsprodukten auftreten. Eine eindeutige Klärung der Bindungsverhältnisse ist ohne Röntgenstrukturanalyse auch in meinem Fall nur schwer möglich [34].

Die Komplexe 5 und 33 reagieren mit Chalkogenen (O, S, Se) glatt durch Verdrängung des Metallatoms unter Bildung der entsprechenden Heterocyclen 6, 12 und 13. Eine vergleichbare Reaktion ist bei einigen der oben aufgeführten Cyclobutadien- bzw. Metallocyclopentadien-Komplexen bekannt. Während diese Komplexe aber immer nur einfache 5-Ring-Heterocyclen liefern, können bei der neu gefundenen Synthese gezielt komplizierte Chinon-Heterocyclen aufgebaut werden, die sonst nur schwierig hergestellt werden können.



5: R = C_6H_5

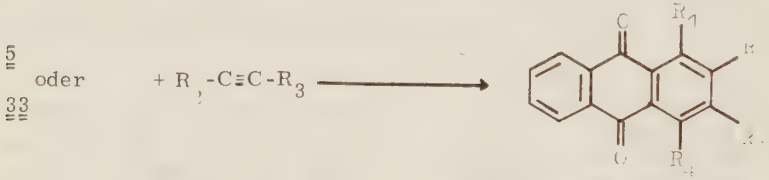
5': R = p-Tolyl

X = O 6 (mit R = C_6H_5)

X = S 12 (mit R = C_6H_5 bzw. p-Tolyl)

X = Se 13 (mit R = C_6H_5)

Eine andere neue Reaktion ist die Darstellung von verschiedenen Chinon-Verbindungen durch Addition von Acetylenderivaten an die Komplexe 5 und 33. Alle bisher eingesetzten Acetylene lassen sich glatt und in meist sehr hohen Ausbeuten (bis über 90 %) addieren.



14, 34: R_1-R_4 = C_6H_5

16, 35: R_1, R_2, R_4 = C_6H_5; R_3 = H

17, 36: R_1 = R_4 = C_6H_5

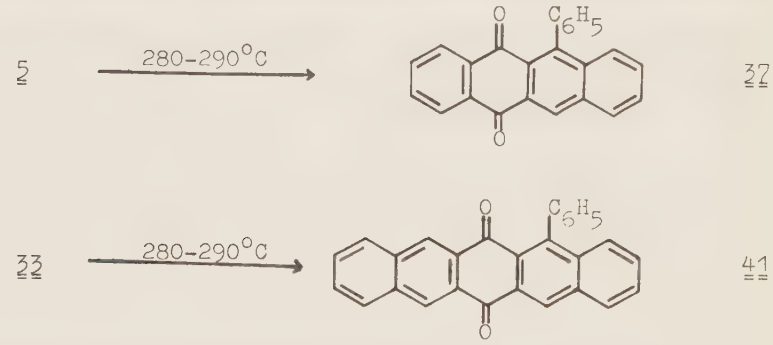
36: R_2 = R_3 = $COOCH_3$

17: R_2 = R_3 = $COOC_2H_5$

Diese Synthese ermöglicht durch entsprechende Variierung der Substituenten und des aromatischen Systems, an das die Keto-acetylen-Gruppen gebunden sind, eine Vielfalt von Chinon-Derivaten herzustellen. In dieser Arbeit werden so eine Anzahl neuer Anthrachinon- bzw. Naphthacenchinonderivate beschrieben. Es soll damit die Grundlage zur Synthese von komplizierten, technisch und pharmazeutisch

interessanten Chinonen gelegt werden.

Die Komplexe 5 und 33 zersetzen sich beim Erhitzen auf 280 - 290 °C zu den Chinonderivaten 37 und 41. Die Ausbeute beträgt jeweils 30 %.



Diese Reaktionen bieten eine Möglichkeit, aus einfachen Verbindungen höher kondensierte Aromaten, wie Naphthacen- und Pentacenderivate, darzustellen.

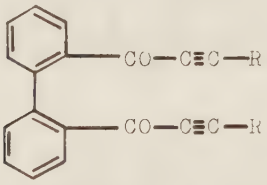
Bei jedem Reaktionstyp wird eine Verbindung auf anderem unabhängigem Wege synthetisiert, um die angenommene Struktur zu beweisen.

Nachdem sich Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid als idealer Komplexbildner erwiesen hat, werden andere Elemente der 8. Nebengruppe auf ihre Verwendbarkeit für die beschriebenen Reaktionen untersucht. Es werden Palladium-, Platin-, Eisen- und Nickel-Komplexe eingesetzt. Dabei zeigt sich, daß die Isomerisierungsreaktion (zu 37 bzw. 41) bei allen untersuchten Beispielen gelingt. Bei Platin(IV)-chlorid, das nur instabile Komplexe bildet, tritt die Reaktion schon bei 20 °C ein, bei den stabileren Komplexen erst bei höherer Temperatur.

Die Bildung von Chinon-Heterocyclen 6, 12 und 13 gelingt bei Palladium(II)- und Eisen-Carbonyl-Komplexen.

Diese ersten Versuche zeigen, daß auch andere Elemente der 8. Nebengruppe bei den beschriebenen Reaktionen verwendet werden können.

Bei der neuen Verbindungsgruppe des o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl $\underline{\underline{46}}$ kann mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid zwar eine Komplexbildung festgestellt werden, aber keine Reaktion mit Schwefel. Das eingesetzte Diacetylendion $\underline{\underline{46}}$ wird zurückgewonnen.



R=C_6H_5

$\underline{\underline{46}}$

Zum Schluß werden Bindungsverhältnisse in den Acetylen-π-Komplexen und Fragen des Mechanismus bei der Acetylenaddition sowie bei der thermischen Umlagerung diskutiert.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt. Die in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Es wurden ein elektrisch beheizter Büchi-Schmelzpunktapparat und ein Metallblock verwendet.
Die Molekulargewichte wurden bei den Komplexen osmometrisch (pharmazeutisch-chemisches Institut, Tübingen), sonst massenspektrometrisch am MS-9 der Form AEI - Manchester mit direktem Einlaßsystem bestimmt.
Die Elementaranalysen wurden von den Firmen Ilse Beetz, Kronach/Oberfranken, Alfred Bernhardt, Elbach und am hiesigen Institut ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden in KBr mittels eines Perkin-Elmer-Spektralphotometers Modell 221 aufgenommen, die NMR-Spektren in CCl_4, $CDCl_3$ bzw. Deueroaceton am Gerät Varian A 60. Die UV-Spektren wurden von Hand mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ 2 aufgenommen. Als Lösungsmittel diente wegen der schweren Löslichkeit der Substanzen meist Chloroform (Uvasol).

Die Komplex-Reaktionen wurden in absolutem Xylol unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Zur Säulenchromatographie diente Al_2O_3 der Firma Woelm (meist Aktivität III = 6 % H_2O) oder SiO_2 der Firma Merck (meist 3 % H_2O-Zusatz). Die Dünnschichtchromatographie wurde auf selbsthergestellten Platten mit Kieselgel durchgeführt.

Die Ausgangsverbindungen der Edelmetalle stammten von der Firma Degussa, Hanau, die meisten käuflichen Ausgangsprodukte von der Firma EGA, Steinheim/Brenz.

II. Darstellung der Ausgangsprodukte und Komplexe sowie ihrer Reaktionsprodukte

1. Darstellung von 1-Hydroxy-1, 3-diphenyl-propin

9, 72 g Mg-Späne (0, 4 Mol) werden mit 40 ml abs. Äther übergossen und mit ungefähr 1/20 von 43, 6 g Äthylbromid (0, 4 Mol) versetzt. Wenn die Reaktion angesprungen ist, wird der Rest in 100 ml abs. Äther gelöst zugetropft und eine halbe Stunde am Rückfluß erhitzt. Der frisch destillierte Benzaldehyd wird dann schnell zugetropft (0, 4 Mol). Wenn etwa 3/4 des Aldehyds zugegeben ist, fällt schlagartig ein weißer Niederschlag aus, der sich auch bei weiterer Zugabe von Äther nicht löst. Man erhitzt fünf Stunden am Rückfluß, hydrolysiert mit Ammonchlorid/Eiswasser und neutralisiert mit halb konz. HCl gegen Kongorot, so daß die rote Farbe des Indikators gerade noch nicht verschwindet.

Dann ätherт man sechs Mal aus und wäscht ebenso oft mit Wasser (neutral!), trocknet über Na_2SO_4 (nicht über $CaCl_2$, da dieses mit Carbinolen Alkoholate bildet) und zieht den Äther ab. Das Rohprodukt kann für die weitere Oxidation verwendet werden.

Ausbeute: 57 %.

$Kp._{0,1\ Torr}$: 152 - 156 °C.

2. Darstellung von hochaktivem Braunstein [19]

Die Lösung von 110 g Mangan(II)-sulfat-hydrat in 150 cm^3 Wasser wird mit 117 cm^3 40 % Natronlauge innerhalb einer halben Stunde zu einer heißen Lösung von 96 g Kaliumpermanganat in 600 cm^3 Wasser unter heftigem Rühren zugetropft. Man muß darauf achten, daß die Lösung nicht überschäumt. Es fällt Mangan(IV)-oxid als feines braunes Pulver aus. Man rührt noch eine Stunde weiter, wobei am Rückfluß erhitzt wird. Dann wird der Braunstein abgesaugt und mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos durch die Nutsche

läuft. Es ist am einfachsten, eine große Porzellannutsche mit Papierfilter zu verwenden. Das Filterpapier muß anfangs gewechselt werden, da es von der heißen alkalischen Kaliumpermanganat-Lösung schnell zerstört wird. Eine Glasfritte kann nicht verwendet werden, da sie zu schnell verstopft wird. Mit Alkohol, Aceton und Äther wird jeweils sechs Mal gewaschen. Dies ist sehr wichtig, da schlecht gewaschener Braunstein eine viel geringere oxidierende Wirkung zeigt. Dann wird 15 Stunden bei Wasserstrahlvakuum evakuiert und zwei Tage im Exsikkator über $CaCl_2$ getrocknet. Ein Braunstein mit guten oxidierenden Eigenschaften muß pulvrig und von kaffeebrauner Farbe sein, er darf keine Lösungsmittel enthalten. Vor der Reaktion verreibt man den Braunstein in einer Reibschale.

3. Darstellung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin

6, 5 g Carbinol werden in 50 ml Aceton (über Kaliumpermanganat destilliert) und in 500 ml Petroläther (Fraktion 50 - 80 °C) gelöst. Es muß soviel Aceton zugesetzt werden, daß das in Petroläther schlecht lösliche Carbinol in Lösung bleibt. Dann werden innerhalb eines Tages drei Mal 40 g Braunstein zugegeben, und es wird über Nacht gerührt. Die fortschreitende Reaktion kann dünnschichtchromatographisch bequem verfolgt werden. Der Braunstein wird abgesaugt und gründlich mit kleinen Portionen Aceton gewaschen (zehn Mal). Nach dem Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert das Keton im Eisfach aus. In 300 - 400 ml Petroläther (Fraktion 30 - 50 °C) kristallisiert man um. Es fallen farblose Kristalle aus.
Ausbeute: 6, 0 g ≈ 90 %.
Fp.: 49 - 50 °C (Literatur: 49 - 50 °C).
Die Oxidation des Carbinols mit Chromtrioxid in Eisessig verläuft unbefriedigend.

4. Komplexbildung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 1

Man erhitzt 206 mg 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin (1, 0 mMol) mit 92, 4 mg Rhodium-Komplex 1 (1, 0 mMol) in 18 ml siedendem Benzol unter Stickstoff einige Minuten, filtriert die heiße Lösung ab und fällt einen orangeroten Niederschlag mit Petroläther aus. Im Kühlschrank kristallisiert der Rest des Komplexes.

Ausbeute: 800 mg = 92 %.

Fp.: 148 °C (Zersetzung unter Schwarzfärbung)

MG.: 603, 2 (osmometrisch in Chloroform); ber.: 868, 5 für

$C_6H_5 - CO-C\equiv C-C_6H_5 \cdot RhL_2Cl$ 2

$L = (C_6H_5)_3P$

Analyse:	Ber.	C 70, 50 %	H 4, 65 %	Cl 4, 08 %	
	Gef.	C 71, 15 %	H 4, 55 %	Cl 3, 99 %	

Rhodium kann neben Phosphor nicht bestimmt werden. Die Phosphor-Werte sind bei allen untersuchten Rhodium-Komplexen viel zu klein.

5. Komplexbildung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin mit $PtCl_4$ bzw. $HAuCl_4 . nH_2O$

Beim Schütteln von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin mit $PtCl_4$ bzw. $HAuCl_4$ in Benzol bei Zimmertemperatur entstehen Komplexe, die durch Petroläther ausgefällt werden.

$PtCl_4$-Produkt:

Fp.: 190 - 210 °C (hellgelber Komplex, in Benzol löslich)

Analyse:	Gef.	C 45, 43 %	H 2, 91 %	Cl 13, 69 %	Pt 30, 29 %	(Rückstand)

$HAuCl_4$-Produkt:

Fp.: 225 °C (hellgelbe Nadeln, in Benzol löslich)

Analyse:	Gef.	C 45, 83 %	H 3, 28 %	Cl 17, 25 %	Au 30, 93 %	(Rückstand)

6. Decarbonylierung von 1-Oxo-1, 3-diphenyl-propin

206 mg Keton werden mit 92, 4 mg Tris-[triphenylphosphin]-rhodium-chlorid in 30 ml siedendem Xylol vier Stunden auf 140 °C erhitzt. Durch Chromatographie erhält man 8 % Tolan.
Wenn man den Rhodium-Komplex 2 analog behandelt, erhält man ebenfalls Tolan (Ausbeute: ca. 1 %).

7. Darstellung von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4

a) o-Bis-[3-hydroxy-1-phenyl-propin-(1)-yl]-benzol 3

2, 4 g Magnesium (0, 1 Mol) werden mit 10 ml abs. THF überschichtet und mit 10, 9 g Äthylbromid (0, 1 Mol) in 40 ml THF tropfenweise versetzt und eine halbe Stunde am Rückfluß erhitzt. Im folgenden muß unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden, da sonst folgende Reaktion eintritt:

$$2\ C_6H_5C \equiv CMgBr \xrightarrow[-\ MgBr_2\ -\ MgO]{1/2\ O_2} C_6H_5C \equiv C - C \equiv CC_6H_5$$

Dann werden 10, 2 g Phenylacetylen (0, 1 Mol) in 50 ml THF gelöst langsam zugetropft, wobei unter Gasentwicklung Äthan entsteht. Nach einer halben Stunde Kochen werden 3, 35 g o-Phthaldialdehyd (0, 025 Mol) in 100 ml THF gelöst zugetropft. Diese Lösung wird etwa 20 Stunden unter Stickstoff am Rückfluß erhitzt.
Unter Eiskühlung wird mit kalter Ammonchlorid-Lösung hydrolysiert und gegen Kongorot mit verdünnter HCl so lange angesäuert, bis die rote Farbe des Indikators gerade noch erhalten bleibt. Die wässrige Phase wird mit kleinen Ätherportionen sechs Mal ausgeäthert, die vereinigten Ätherextrakte werden sieben Mal mit Wasser gewaschen (neutral!) und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein zähes Öl, das in den üblichen Lösungsmitteln nicht auskristallisiert (in der Literatur Kristalle vom Fp. 109 - 110 °C [21]). Daher wird im folgenden das Rohprodukt eingesetzt.

b) o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4

10,5 g Diol 3 werden in 90 ml Aceton gelöst (über $KMnO_4$ destilliert) und mit so viel Petroläther (50 - 80 °C) versetzt, daß kein Öl ausfällt. Dann werden 30 g hochaktiver Braunstein zugefügt, und es wird bei Zimmertemperatur gerührt. Dieselbe Menge Braunstein gibt man zwei Mal nach jeweils drei Stunden zu der Mischung. Nach ungefähr 20 Stunden hat sich die gesamte Menge an Diol umgesetzt. Die Reaktion kann leicht durch Dünnschichtchromatographie verfolgt werden. Sie sollte möglichst kurz gehalten werden, da sich sonst ein gelbes Isomerisierungsprodukt bildet. Man versetzt das Rohprodukt mit einer kleinen Menge Aceton, löst es in wenig heißem Benzol und fügt etwas Petroläther zu. Das Diketon kristallisiert in schwach gelben Kristallen aus.

Ausbeute: 50 %.

Fp.: 95 - 96,4 °C

MG.: 334 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 86,23 % H 4,19 %

Gef. C 86,37 % H 4,49 %

8. Komplexbildung von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol 4 mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid 1

Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid wird durch Reduktion mit Äthanol aus $RhCl_3$ in Gegenwart von Triphenylphosphin dargestellt [35].

Zu einer Lösung von 660 mg Diketon 4 in 50 ml abs. Benzol werden 1,86 g Komplex 1 zugegeben. Es bildet sich schon bald eine rote Lösung (Stickstoff). Nach 72-stündigem Schütteln bei Zimmertemperatur kann durch Dünnschichtchromatographie kein Ausgangsprodukt mehr festgestellt werden. Man findet nur noch den in Benzol wenig wandernden Fleck des neu gebildeten Komplexes und Triphenylphosphin. 0,62 Mol Triphenylphosphin bezogen auf 1 Mol Ausgangsprodukt können chromatographisch isoliert werden. Ein großer Teil des gebildeten Komplexes fällt schon während des Schüttelns aus. Der Rest kann durch Einengen der Lösung und durch Zusatz von Petroläther gewonnen werden. Der Komplex läßt sich aus Essigsäureäthylester umkristallisieren. Beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels

(bei Zimmertemperatur) bilden sich Einkristalle. Eine Debye-Scherrer-Aufnahme zeigt einen Komplex niedriger Symmetrie.

Ausbeute: quantitativ

Fp.: 244 - 248 °C (Zersetzung: von rot nach schwarz)

MG.: 1024, 0 (osmometrisch in Chloroform); ber.: 996, 5 für

$(RhL_2Cl + \underline{4},\ L = (C_6H_5)_3P)$ $\underline{5}$

Das röntgenographisch gemessene Molekulargewicht stimmt mit $\underline{5}$ überein.

Analyse:	Ber.	C 72, 25 %	H 4, 41 %	Cl 3, 56 %
	Gef.	C 73, 88 %	H 5, 10 %	Cl 3, 61 % (im Institut)
		C 70, 65 %	H 4, 57 %	Cl 4, 56 % (Bernhardt)

Rhodium kann durch Wägung des Rückstandes neben Phosphor nicht bestimmt werden. Die Phosphor-Werte sind wie bei allen untersuchten Rhodium-Komplexen zu klein. Die Streuung der C-Werte ist bei diesen Komplexen groß.

9. Reaktion des Komplexes $\underline{5}$ mit Sauerstoff ($\underline{6}$)

336 mg o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol werden mit 924 mg Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid in 50 ml Xylol einen Tag lang geschüttelt. Es bildet sich die rote Lösung des Komplexes $\underline{5}$. Das Reaktionsprodukt wird dann unter Einleiten von Sauerstoff 7, 5 h am Rückfluß erhitzt. Im Laufe der Reaktion verschwindet die rote Farbe des Komplexes, und es fällt ein schwarzbrauner Niederschlag aus. Der Verlauf der Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Das Xylol wird abgezogen, das Reaktionsprodukt auf etwa 10 g SiO_2 (mit Chloroform) aufgetragen und auf eine SiO_2-Säule gebracht. Zuerst wird mit Petroläther Triphenylphosphin eluiert. Bei Benzol/Petroläther = 2 : 1 wandert das gelbe Reaktionsprodukt $\underline{6}$.

Ausbeute: 54 mg = 15 %.

Fp.: 220 - 222 °C

MG.: 350 (massenspektrometrisch)

Hochauflösende Massenspektrometrie: ber. für $C_{24}H_{14}O_3$: 350, 0947

gef. 350, 0943

Die CH-Analyse ergibt zu niedrige C-Werte, die alle etwa um 1,5 % zu niedrig liegen. Bei der Verbrennung bleibt ein grauer Rückstand zurück.

10. Synthese von 4,9-Dioxo-1,3-diphenyl-4,9-dihydro-‹naphtho[2,3-c]-furan› 11

a) 1,2-Dibenzoyl-bernsteinsäurediäthylester [23] 7

In 1 l abs. Äther werden 14 g Natrium (0,6 Mol) gepreßt. Dann gibt man in kleinen Portionen 115,2 g Benzoylessigester (0,7 Mol) hinzu. Danach wird unter Rühren 16 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 73 g Jod in kleinen Portionen hinzugegeben, bis die Lösung braun bleibt. Man erhitzt zwei Stunden zum Sieden und saugt dann das ausgefallene Natriumjodid ab.
Die ätherische Lösung wird mit Wasser und $Na_2S_2O_3$-Lösung gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abziehen des Äthers kristallisiert man das Produkt zuerst aus Äthanol + Petroläther, dann aus Äthanol allein um. Es fallen weiße Kristalle an.
Ausbeute: 10 g (Hauptmenge bleibt als Öl zurück).
Fp.: 121 °C (Literatur: reine ß-Form 128 - 130 °C).

b) Cyclisierung: 2,5-Diphenyl-furan-3,4-dicarbonsäure-diäthylester [24] 8

88 g Phosphorsäure (85 %) + 200 g P_2O_5 + 6 g H_2O (insgesamt 13,8 % H_2O) werden unter Rühren (Eiskühlung!) gemischt und sechs Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, wobei weitergerührt wird. Achtung: bei Erkalten der Mischung kann der KPG-Rührer abbrechen [36].
100 g dieser Polyphosphorsäure werden mit 9 g von 7 bei 70 - 78 °C gemischt, wobei eine olivbraune Lösung entsteht. Bei dieser Temperatur wird 50 Min. weitergerührt, dann wird nach dem Abkühlen mit Eiswasser hydrolysiert. Es fällt ein Niederschlag aus, den man in Äther aufnimmt. Nach dreimaligem Waschen mit Wasser wird über Na_2SO_4 getrocknet. Beim Abziehen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das man bei der folgenden Reaktion verwendet.

c) Verseifung des Esters (9)

Das bei b) anfallende Öl wird in einer Mischung aus 10 g KOH, 10 ml Wasser und 30 ml Äthylenglykol über Nacht am Rückfluß erhitzt. Dann säuert man mit Eisessig an und kühlt eine Stunde mit Eiswasser. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert.
Ausbeute: 7, 3 g (ca. 100 %).
Fp.: 240 - 245 °C (Literatur: 238 °C)

d) Säurechlorid 10

4 g der Dicarbonsäure 9 werden in 73 ml abs. Dioxan (zuerst mit HCl gekocht, destilliert, mit Na getrocknet und über PCl_5 destilliert) und 64 ml abs. Chloroform (über $CaCl_2$, Al_2O_3-Säule und über Molekülsieb getrocknet) mit 11 g PCl_5 versetzt.
Die Mischung wird 40 Min. lang bei Zimmertemperatur gerührt. Dann saugt man die Lösung schnell ab, zieht das Lösungsmittel ab und kristallisiert aus abs. Petroläther (50 - 70 °C) um.
Ausbeute: 2, 4 g = 70 % (+ 100 mg Ausgangsprodukt)
Fp.: 115 - 119 °C (Literatur: 119 - 120 °C)

e) 4, 9-Dioxo-1, 3-diphenyl-4, 9-dihydro-‹naphtho[2, 3-c]-furan› 11

1, 5 g $AlCl_3$ (0, 011 Mol) werden in 15 ml abs. Benzol mit Eis gekühlt, dann mit 1, 75 g 10 (0, 005 Mol) versetzt. Bei 20 °C wird über Nacht gerührt, sodann mit Eiswasser + HCl angesäuert.
Es fällt ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Um nicht umgesetztes Säurechlorid zu entfernen, wird der Niederschlag mit warmer 10 % KOH behandelt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol + Benzol umkristallisiert.
Ausbeute: 0, 95 g = 40 %.
Fp. 11: 222 °C (Literatur: 225 - 226 °C)
Misch. Fp. 11 + 6: 220 - 222 °C
Fp. 6: 220 - 222 °C
Analyse: Ber. C 82, 26 % H 4, 00 %
Gef. C 82, 40 % H 4, 23 %

11. Reaktion des Komplexes 5 mit Schwefel (12)

2,1 g Komplex 5 werden mit 700 mg Schwefel in siedendem Xylol 3,5 h erhitzt (Stickstoffatmosphäre). Es entstehen 0,6 g eines schwarzen Niederschlags, der abfiltriert wird. Das Gemisch wird auf einer Al_2O_3-Säule chromatographiert. Petroläther eluiert den Schwefel, mit Petroläther/Benzol = 5 : 1 wird das entstehende Triphenylphosphinsulfid und mit Petroläther/Benzol = 1 : 1 das S-Produkt abgetrennt.

Ausbeute: 62 %.

Fp.: 274 - 277 °C

MG.: 366 (massenspektrometrisch)

Analyse:	Ber.	C 78,69 %	H 4,09 %	S 8,74 %
	Gef.	C 78,92 %	H 4,12 %	S 8,81 %

a) Umsetzung des S-Produktes mit N-Phenylmaleinimid

40 mg S-Produkt werden mit 150 mg N-Phenylmaleinimid in 20 ml abs. Benzol unter Stickstoff am Rückfluß erhitzt. Da nach 6 Stunden kein Reaktionsprodukt feststellbar ist, wird das Lösungsmittel abgezogen und in 20 ml abs. Xylol 2,5 h auf 140 °C erhitzt. Trotzdem reagiert das S-Produkt nicht.

b) Umsetzung des S-Produktes mit Tetracyanäthylen

das stark verunreinigte Tetracyanäthylen wird aus Chlorbenzol umkristallisiert (Fp. 247 - 255 °C, Literatur 200 °C). 15 mg S-Produkt rührt man mit 10 mg Tetracyanäthylen in 3 ml abs. THF drei Stunden lang bei 20 °C. Es ist keine Reaktion zu erkennen, ebenso findet man nach 1,5 h Erhitzen am Rückfluß kein Reaktionsprodukt des S-Produktes.

12. Reaktion des Komplexes 5 mit Selen (13)

Rotes Selen muß zuvor dargestellt werden. In eine wässrige Lösung von SeO_2, die mit HCl stark angesäuert wird, leitet man SO_2 bei

15 - 20 °C ein. Das ausgefallene Selen wird mit Wasser gründlich gewaschen und getrocknet.

520 mg des Komplexes 5 werden mit 360 mg Selen in 50 ml siedendem Xylol etwa 20 Min. erhitzt (es ist wichtig, den Verlauf der Reaktion auf der Dünnschicht zu verfolgen. Zu langes Erhitzen mindert die Ausbeute beträchtlich, da das Se-Produkt thermisch labil ist.). Man saugt den Rückstand, der aus einem Komplexgemisch und schwarzem Selen besteht, ab und entfernt das Lösungsmittel. Es wird auf einer SiO_2-Säule (3 % H_2O-Zusatz) chromatographiert. Das Se-Produkt wird in kaltem Benzol gelöst, ein Teil des Lösungsmittels wird wieder abgezogen, und man versetzt die Lösung mit Petroläther. Das Produkt kristallisiert in gelben Nadeln.

Ausbeute: 40 %.

Fp.: 258 °C

MG.: 413 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 69,51 H 3,38

Gef. C 69,26 H 3,58

13. Reaktion des Komplexes 5 mit Diphenylacetylen (14)

800 mg Komplex 5 werden in der Schmelze von Diphenylacetylen 1,5 h unter Stickstoff erhitzt (Ölbad 130 °C). - Es kann auch in xylolischer Lösung gearbeitet werden. - Auf der Al_2O_3-Säule kann chromatographisch das gelbe 1,2,3,4-Tetraphenyl-anthrachinon isoliert werden, das mehrmals aus Benzol + Petroläther umkristallisiert wird.

Ausbeute: 67 %.

Fp.: 315 °C

MG.: 512 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 89,06 % H 4,69 %

Gef. C 88,97 % H 4,98 %

14. Reaktion des Komplexes 5 mit Phenylacetylen (16)

In 2,2 g Phenylacetylen werden 660 mg Komplex 5 am Rückfluß erhitzt. Schon nach kurzer Zeit sieht man auf der Dünnschicht, daß sich der gesamte Komplex zersetzt hat. Außerdem reagiert fast das gesamte Phenylacetylen. Nach der Reaktion erstarrt das Reaktionsprodukt (flüssig → fest). Säulenchromatographie auf Al_2O_3 ergibt das gelbe 1,2,4-Triphenyl-anthrachinon. Man kristallisiert aus Benzol + Petroläther um.

Ausbeute: 60 %.

Fp.: 219 - 222 °C.

MG.: 436 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 88,07 % H 4,59 %

Gef. C 88,04 % H 4,86 %

15. Reaktion des Komplexes 5 mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (17)

1,1 g Rhodium-Komplex 5 werden mit 0,5 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 50 ml Xylol (N_2) eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Der gesamte Komplex hat sich zersetzt (DC). Auf der Säule (Al_2O_3, Aktivität 3) chromatographiert man das Produkt und erhält 1,4-Diphenyl-anthrachinon-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (gelb).

Ausbeute: 39 %.

Fp.: 217 - 220 °C.

MG.: 476 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 75,65 % H 4,23 %

Gef. C 75,48 % H 4,05 %

16. Reaktion des Komplexes 5 mit Phenylbenzoylacetylen (19)

420 mg Rhodium-Komplex 5 werden mit 400 mg Phenylbenzoylacetylen unter Stickstoff in xylolischer Lösung vier Stunden erhitzt. Nach der Säulenchromatographie (Al_2O_3, Aktivität 3) isoliert man 1,3,4-Triphenyl-2-benzoyl-anthrachinon (gelb), das aus Benzol + Petrol-

äther umkristallisiert wird.

Ausbeute: 91 %.

Fp.: 325 - 328 °C (im Metallblock)

MG.: 540 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 75,62 % H 4,23 %

Gef. C 75,45 % H 4,05 %

17. Reaktion des Komplexes 5 mit N,N-Dimethyl-propargylamin (18)

0,45 g Rhodium-Komplex 5 werden mit 1 g N,N-Dimethyl-propargylamin (N_2) in 10 ml Xylol zwei Stunden am Rückfluß erhitzt. Da das Amin während der Reaktion teilweise verdampft, fügt man nach einer Stunde 0,5 g Amin zu. Säulenchromatographie auf Al_2O_3 der Aktivität 3 ergibt ein Gemisch aus einem roten und einem gelben Produkt, wohingegen auf SiO_2 (+ 3 % H_2O) die beiden Stoffe getrennt werden. Es entsteht das gelbe 2-(Dimethylaminomethyl)-1,4-diphenyl-anthrachinon.

Ausbeute: 33 %.

Fp.: 187 °C

MG.: 417 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 83,45 % H 5,51 % N 3,36 %

Gef. C 83,72 % H 5,47 % N 3,22 %

18. Thermische Zersetzung des Rhodium-Komplexes 5 (37)

1,5 g Komplex 5 werden in der Schmelze von 1 g trans-Stilben auf 280 - 290 °C erhitzt (N_2). Nach einer Stunde hat sich sämtlicher Komplex umgesetzt. Die erkaltete Schmelze nimmt man in $CHCl_3$ auf und versetzt mit 10 g Al_2O_3. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und das mit dem Reaktionsprodukt beschichtete Al_2O_3 wird auf eine fertige Säule aufgetragen. Die Chromatographie ergibt 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5,12) in gelben Kristallen (aus Benzol + Petroläther).

Ausbeute: 30 %.

Fp.: 283 - 284 °C (Büchi-Schmelzpunktapparat)

Fp.: 283 - 284 °C (Literatur)

MG.: 334 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 86,23 % H 4,19 %

Gef. C 86,04 % H 4,14 %

19. Darstellung des "Bergmann-Produktes" [28] (40)

a) 1-Phenyl-naphthalin-2.3-dicarbonsäure-anhydrid [37]

5 g Phenylpropiolsäure werden mit 30 g Acetanhydrid drei Stunden am Rückfluß erhitzt. Es kristallisieren farblose Nadeln aus, die abgesaugt werden.

Ausbeute: 3,8 g = 80 % (Literatur: 80 %).

Fp.: 248 °C (Literatur: 255 °C)

MG.: 274 (massenspektrometrisch

b) "Bergmann-Produkt" 40

Man stellt aus 0,355 g Magnesium (0,015 Mol) und 2.28 g Brombenzol (0,015 Mol) in 20 ml abs. Äther die Grignard-Verbindung her. Diese tropft man langsam zu 3,8 g der obigen Verbindung a) in 150 ml siedendem abs. Toluol. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach zwei Stunden Kochen am Rückfluß wird das Produkt mit Eiswasser/HCl versetzt, ausgeäthert und aufgearbeitet.

Wenn man zu dem Öl, das man nach Abziehen des Lösungsmittels erhält, ein wenig Äther zugibt, fallen weiße Kristalle aus. Diese werden 20 h mit konz. H_2SO_4 geschüttelt, auf Eis geschüttet und ausgeäthert. Das Produkt wird in heißem n-Butanol gelöst. Beim Abkühlen fallen neben einem roten Öl 220 mg gelb-orange Kristalle aus, die man aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute: 220 mg

Fp.: 212 °C (Literatur: 215 °C)

20. Darstellung von o-Bis-[p-tolyl-propinoyl]-benzol 24

a) o-Bis-[3-hydroxy-1-(p-tolyl)-propin-(1)-yl]-benzol

α) p-Tolyl-acetylen

94 g PCl_5 werden vorgegeben (Eiskühlung). Dann fügt man ein wenig p-Methyl-acetophenon hinzu, bis sich durch die Reaktionswärme eine Lösung bildet. Nun wird der Rest von 60 g unter Rühren zugetropft, 10 Min. gerührt, dann erhitzt man eine halbe Stunde auf 70 - 80 °C. Durch Destillation ins Wasserstrahlvakuum erhält man zuerst $POCl_3$, dann 51,5 g 1-Chlor-1-(p-methyl-phenyl)-äthylen. α)
Kp.: 89 - 91 °C (10 Torr)
Man löst in 300 - 400 ml NH_3 (über KOH getrocknet) bei - 40 bis - 50 °C 0,2 Mol Natrium in kleinen Portionen (zuvor gibt man 200 mg Eisennitrat hinzu). Die blaue Lösung wird jeweils schwarz. Wenn dies nicht erfolgt, muß man mehr Eisennitrat zugeben. Dann rührt man noch eine Stunde und tropft bei ca. - 50 °C 0,1 Mol der Verbindung von a) zu. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man durch Destillation p-Tolyl-acetylen.

ß) o-Bis-[3-hydroxy-1-(p-tolyl)-propin-(1)-yl]-benzol

2,8 g Magnesium (0,11 Mol) werden mit 15 ml abs. THF überschichtet und mit 12,1 g Äthylbromid (0,11 Mol) in 40 ml THF gelöst tropfenweise versetzt. Dann tropft man unter Stickstoff 13 g p-Tolyl-acetylen (0,11 Mol) in 25 ml THF hinzu. Es wird noch eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Hierauf werden 3,73 g o-Phthaldialdehyd in 100 ml THF hinzugetropft, und es wird 20^h am Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man das Diol als Öl, das weiter verwendet wird.

b) o-Bis-[p-tolyl-propinoyl]-benzol 24

5,5 g (0,13 Mol) werden in 60 ml Aceton gelöst und mit 200 ml Petroläther versetzt. Dann gibt man in fünf Portionen innerhalb eines Tages 85 g Braunstein hinzu und rührt über Nacht.
Ausbeute: 4,4 g = 73 %.

Fp.: 95 - 97 °C

Analyse: Ber. C 86, 19 % H 4, 96 %
Gef. C 85, 95 % H 5, 06 %

21. Komplexbildung von o-Bis-[p-tolyl-propinoyl]-benzol mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid

1, 086 g Diketo-diin (3 mMol) werden mit 2, 773 g Rhodium-Komplex (3 mMol) versetzt und in abs. Benzol (N_2) 48 h geschüttelt. Es fällt ein roter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Petroläther gewaschen wird. Durch Einengen und durch Zugabe von Petroläther kann noch mehr Komplex gewonnen werden.

Ausbeute: 2, 8 g = 93 %.

Fp.: von 224 - 250 °C (Zersetzung rot nach schwarz)

MG.: 1085, 0 (osmometrisch); ber.: 1024, 5 für
(RhL_2Cl + Diacetylendion, L = $(C_6H_5)_3P$)

Analyse: Ber. C 72, 52 % H 4. 87 % Cl 3, 46 %
Gef. C 74, 40 % H 4, 90 % Cl 3, 44 % (im Institut)
C 69, 00 % H 4, 50 % (bei Bernhardt)

22. Reaktion des Rhodium-Komplexes von Nr. 21 mit Schwefel (27)

1 g Komplex wird mit 380 mg Schwefel in 50 ml Xylol unter Stickstoff 2, 5 h auf 140 °C erhitzt. Man erhält das gelbe 4, 9-Dioxo-1, 3-di-(p-tolyl)-4, 9-dihydro-‹naphtho[2, 3-c]-thiophen›.

Ausbeute: 50 %.

Fp.: 225 °C

Analyse: Ber. C 79, 19 % H 4, 53 % S 8, 33 %
Gef. C 79, 36 % H 4, 64 % S 8, 09 %

23. Reaktion des Rhodium-Komplexes von Nr. 21 mit Phenylbenzoylacetylen (28)

700 mg Rhodium-Komplex werden mit 600 mg Phenylbenzoylacetylen in 6 ml Xylol 2,5 h auf 140 °C unter Stickstoff erhitzt. Durch Chromatographie (Al_2O_3-Säule, Aktivität 3) erhält man 3-Phenyl-1,4-di-(p-tolyl)-2-benzoyl-anthrachinon in gelben Kristallen, die aus Benzol + Petroläther umkristallisiert werden.

Ausbeute: 82 %.

Fp.: 320 °C (im Metallblock)

MG.: 362 (massenspektrometrisch

Analyse: Ber. C 86,61 % H 4,98 %

Gef. C 86,58 % H 5,04 %

24. Darstellung von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol 25

a) o-Bis-[4-hydroxy-butin-(2)-yl-(4)]-benzol

Zu der Grignard-Verbindung aus 3,5 g Magnesium und 16,35 g Äthylbromid in 100 ml THF leitet man Propin, das über Calciumchlorid getrocknet wird, ein, bis es nicht mehr absorbiert wird (die Lösung wird mit Eis-NaCl-Methanol gekühlt). Dann tropft man 5 g o-Phthaldialdehyd in 100 ml THF gelöst hinzu und erhitzt unter Stickstoff 17 h lang am Rückfluß. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man aus Benzol + wenig Essigester + Petroläther weiße Kristalle.

Ausbeute: 5,7 g = 76 %

Fp.: 119 - 120 °C

Analyse: Ber. C 78,48 % H 6,59 %

Gef. C 78,17 % H 6,48 %

b) o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol

3 g Dicarbinol werden in 200 ml Aceton und 300 ml Petroläther mit 70 g Braunstein drei Tage lang gerührt. Man erhält durch Umkristallisieren aus Äthanol farblose Kristalle.

Ausbeute: 1,1 g = 37 %.

Fp.: 120 - 121 °C

Analyse: Ber. C 79,67 % H 4,73 %

Gef. C 79,98 % H 4,79 %

25. Komplexbildung von o-Bis-[4-oxo-butin-(2)-yl-(4)]-benzol mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid

220 mg Diketodiacetylen (1 mMol) werden mit 49 mg Rhodium-Komplex (1 mMol) in 20 ml abs. Benzol (N_2) einen Tag lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Man versetzt die rote Lösung mit Petroläther und saugt den ausgefallenen Komplex ab.

Ausbeute: 700 mg 90 %.

Fp.: ab 190 °C (Zersetzung)

Analyse: Ber. für (RhL_2Cl + Diacetylendion L = $(C_6H_5)_3P$)

C 68,85 % H 4,57 % Cl 4,06 %

Gef. C 71,30 % H 4,65 % Cl 3,91 %

26. Reaktion des Rhodium-Komplexes von Nr. 25 mit Diphenylacetylen (29)

Der Komplex braucht nicht isoliert zu werden. Man erhitzt ihn mit 400 mg Tolan in 35 ml Xylol 2,5 h auf 140 °C. Durch Chromatographie (Al_2O_3-Säule, Aktivität 3) erhält man aus Benzol + Petroläther gelbe Nadeln.

Ausbeute: 51 %

Fp.: 194 °C

MG.: 388 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 86,57 % H 5,19 %

Gef. C 86,61 % H 5,06 %

27. Darstellung von 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin 31

a) 2, 3-Bis-[3-hydroxy-1-phenyl-propin-(1)-yl]-naphthalin

Zu der Grignard-Verbindung aus 1, 32 g Magnesium und 5, 75 g Äthylbromid in 30 ml THF tropft man 5, 5 g Phenylacetylen (in 20 ml THF gelöst) hinzu. 2, 5 g Naphthalin-2, 3-dialdehyd in 50 ml THF werden dann tropfenweise hinzugefügt, und es wird 17, 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man das Produkt in farblosen Kristallen (Essigester + Benzol + Petroläther).

Ausbeute: 3, 95 g = 75 %

Fp.: 155 - 158 °C

Analyse: Ber. C 86, 59 % H 5, 15 %

Gef. C 86, 77 % H 5, 31 %

b) 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin

2, 65 g Diol werden in Aceton/Petroläther (1 : 2) mit Braunstein oxidiert.

Ausbeute: 1, 7 g = 64 %

Fp.: 120 °C

MG.: 384 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 87, 50 % H 4, 15 %

Gef. C 86, 82 % H 4, 02 %

28. Komplexbildung von 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid

a) 768 mg Diketodiin (2 mMol) werden mit 1, 848 g Rhodium-Komplex (2 mMol) in 30 ml Benzol unter Stickstoff zwei Tage lang geschüttelt (20 °C). Es fallen 1, 13 g eines gelben Komplexes aus. Der Rest bleibt in Lösung und kann mit Petroläther ausgefällt werden.

Fp.: 153 - 154 °C

MG.: 1590 (osmometrisch in Chloroform); Ber.: 1568 für $(RhLCl + Diketodiin)_2$, L = $(C_6H_5)_3P$

Analyse: Ber. C 70,36 % H 3,95 % Cl 4,52 %
Gef. C 71,04 % H 4,69 % Cl 4,76 %

b) Umlagerung des Rhodium-Komplexes von a)

60 mg des Komplexes von a) werden mit 30 mg Triphenylphosphin unter Stickstoff acht Minuten lang auf 140 °C erhitzt. Die Lösung färbt sich von gelb nach orangerot. Der Komplex wird mit Petroläther ausgefällt.

Fp.: 139 °C

MG.: 893 (osmometrisch in Chloroform); ber.: 1046,5 für $(RhL_2Cl + Diketodiin)$, $L = (C_6H_5)_3P$

Analyse: Ber. C 73,37 % H 4,39 % Cl 3,40 %
Gef. C 73,25 % H 4,30 % Cl 3,90 %

29. Reaktion des Komplexes von Nr. 28 mit Diphenylacetylen (34)

1,2 g Komplex (Nr. 28, a)) werden mit 1 g Diphenylacetylen in 3 ml Xylol (N_2) 2,3 h auf 140 °C erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man das Produkt in gelben Kristallen.

Ausbeute: 57 %

Fp.: 295 °C

MG.: 562 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber. C 89,36 % H 4,96 %
Gef. C 89,60 % H 4,95 %

30. Reaktion des Komplexes von Nr. 28 mit Phenylacetylen (35)

330 mg von Komplex 28 a) werden mit 1 g Phenylacetylen in 25 ml Xylol 2 Stunden auf 140 °C erhitzt (N_2). Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man eine gelbe Substanz.

Ausbeute: 54 %

Fp.: 268 °C

MG.: 486 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber.: C 88,50 % H 4,95 %
Gef.: C 88,40 % H 4,73 %

Der umgelagerte Komplex Nr. 28 b) (ausgehend von 260 mg Diacetylendion) wird mit 1 g Phenylacetylen 3 Stunden in 40 ml Xylol auf 140 °C erhitzt (N_2). Die Aufarbeitung ergibt denselben gelben Stoff wie mit dem Komplex von Nr. 28 a).

Ausbeute: 70 %

Fp.: 268 °C, Misch. Fp.: 268 °C

31. Reaktion des Komplexes von Nr. 28 mit Acetylendicarbonsäure-diäthylester (36)

400 mg Rhodium-Komplex (Nr. 28 a) werden mit 2,25 g Acetylendicarbonsäure-diäthylester in 30 ml Xylol 2 Stunden auf 140 °C erhitzt (N_2). Nach üblicher Aufarbeitung erhält man aus Benzol + Petroläther einen gelben Stoff.

Ausbeute: 50 %

Fp.: 242 °C

MG.: 554 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber.: C 77,96 % H 4,73 %

Gef.: C 78,20 % H 4,78 %

32. Thermische Zersetzung des Komplexes Nr. 28 (41)

450 mg Komplex (Nr. 28 a) werden in 2 g trans-Stilben 3 Stunden auf 280 - 290 °C erhitzt (N_2). Nach der Aufarbeitung erhält man aus Benzol + Petroläther einen gelben Stoff.

Ausbeute: 30 %

Fp.: 303 - 305 °C

MG.: 384 (massenspektrometrisch)

Analyse: Ber.: C 87,50 % H 4,17 %

Gef.: C 87,67 % H 4,12 %

33. Reaktion von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol mit Platin(IV)-chlorid

168,5 mg $PtCl_4$ und 167 mg Diketodiacetylen werden in Benzol sieben Tage lang bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach der chromatographischen Aufarbeitung erhält man 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12).

Ausbeute: 16 %

Fp.: 281 °C

Misch. Fp.: 281 °C

34. Reaktion von 2, 3-Bis-[phenylpropinoyl]-naphthalin mit Platin(IV)-chlorid

100 mg $PtCl_4$ und 100 mg Diketodiin werden in 15 ml Xylol sieben Tage lang bei Zimmertemperatur geschüttelt (N_2). Man erhält 5-Phenyl-pentacenchinon-(6, 13).

Ausbeute: 20 %

Fp.: 303 - 305 °C

Misch. Fp.: 304 °C

35. Reaktion von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol mit Bis-[triphenylphosphin]-palladium(II)-chlorid

480 mg Diketodiin und 940 mg Palladium-Komplex werden in 20 ml abs. Benzol sieben Tage geschüttelt (N_2, 20 °C). Auf der Dünnschicht ist neben neu gebildetem Komplex noch Ausgangsprodukt festzustellen. Der ausgefallene Niederschlag ist laut IR nur der eingesetzte Komplex. Dieses Reaktionsgemisch wird in xylolischer Lösung unter Sauerstoff-Einleiten 20 h auf 140 °C erhitzt.

Ausbeute: 17 mg Furanderivat = 7 %

13 mg Isomerisierungsprodukt = 47 %

36. Reaktion von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol mit Bis-[benzonitril]-palladium(II)-chlorid

820 mg Palladium-Komplex (2, 1 mMol) werden mit 710 mg Diketodiin (2, 1 mMol) in 20 ml abs. Xylol 14 Tage lang geschüttelt. Es bildet sich dabei etwas Isomerisierungsprodukt. Nach der üblichen Aufarbeitung (unter Luft!) erhält man auch das Furanderivat.
Ausbeute: 25 mg Isomerisierungsprodukt
7 mg Furanderivat

37. Reaktion von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol mit Bis-[triphenylphosphin]-nickel(II)-chlorid

850 mg Nickel-Komplex (1, 3 mMol) und 430 mg Ketodiin (1, 3 mMol) werden in 30 ml abs. Benzol zwei Tage lang bei 20 °C geschüttelt (N_2). Auf der Dünnschicht ist kein Ausgangsprodukt festzustellen. Es bildet sich eine violette Lösung und ein schwach ockerfarbener Niederschlag. Bei Verdünnen mit organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Benzol und Petroläther, verschwindet allmählich die violette Farbe, und es fällt noch mehr von dem Niederschlag aus, der in allen untersuchten Lösungsmitteln schwer löslich ist.
Ausbeute: 800 mg
Fp.: 197 - 200 °C
Analyse: Ber. für ($NiLCl_2$ + Diketodiin), L = $(C_6H_5)_3P$
C 66, 25 % H 4, 15 % Cl 10, 72 % Ni 8, 93 % P 4, 63 %
Gef. C 69, 45 % H 4, 99 % Cl 9, 79 % Ni 8, 08 % P 4, 28 %

38. Thermische Zersetzung des Nickelkomplexes

400 mg Nickel-Komplex von Nr. 37 werden mit 600 mg Tolan in 30 ml Xylol sieben Stunden auf 140 °C erhitzt (N_2). Nach der üblichen Aufarbeitung findet man kein 1, 2, 3, 4-Triphenyl-anthrachinon, sondern nur Isomerisierungsprodukt: 6-Phenyl-naphthacenchinon-(5, 12).
Ausbeute: 25 mg
Misch. Fp.: 82 - 84 °C = Fp.

39. Reaktion von o-Bis-[phenylpropinoyl]-benzol mit $[Fe(CO)_4]_3$

370 mg Diacetylendion und 390 mg Eisen-Carbonyl-Komplex werden 1,5 h in xylolischer Lösung auf 140 °C erhitzt (N_2). Wie man auf der Dünnschicht feststellen kann, entsteht ein Gemisch aus mehreren neuen Komplexen, die sich bei der Säulenchromatographie zersetzen. Dieses Komplexgemisch wird mit Schwefel auf 140 °C erhitzt (15 h, N_2). Durch Chromatographie erhält man neben dem Isomerisierungsprodukt das Thiophenderivat. Wie man im IR sieht, lassen sich beide Substanzen nicht vollständig durch Chromatographie und durch fraktionnierte Kristallisation trennen.

Ausbeute: Thiophenderivat 10 %
Isomerisierungsprodukt 5 %

40. Darstellung von o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl

a) o, o' -Bis-[3-hydroxy-1-phenyl-propin-(1)-yl]-diphenyl

Diphenaldehyd wird analog wie bei Nr. 7 a) mit Phenylacetylenmagnesiumbromid umgesetzt.

Ausbeute: 66 %

Fp.: 160 - 162 °C

Analyse: Ber. C 86,96 % H 5,31 %
Gef. C 86,92 % H 5,55 %

b) o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl

Analog wie bei Nr. 7 b wird das Diol mit Braunstein oxidiert.

Ausbeute: 80 %

Fp.: 115 - 117 °C (Literatur: 117 °C)

Analyse: Ber. C 87,80 % H 4,39 %
Gef. C 87,93 % H 4,72 %

41. Komplexbildung von o, o' -Bis-[phenylpropinoyl]-diphenyl mit Tris-[triphenylphosphin]-rhodiumchlorid

Analog wie bei Nr. 8 erhält man den Komplex.

Ausbeute: 2 g (aus 1, 848 g $Rh[P(C_6H_5)_3]Cl$ + 820 mg Diketodiin)

Fp.: 173 - 180 °C (Zersetzung)

MG.: 1068 (osmometrisch)

Analyse: Gef. C 77, 08 % H 5, 31 % Cl 3, 86 %.

D. LITERATUR

(1) H.C. Longuet-Higgins und L.E. Orgel, J. Chem. Soc., 1956, 1969.

(2) R. Criegee und G. Schröder, Ann. Chem., 623, 1 (1959).

(3) A. Nakamura und N. Hagihara, Nippon Kagaku Zasshi 84, 339 (1963).

(4) Übersicht in: M.P. Cava und M.J. Mitchell, Cyclobutadiene and Related Compounds, Academic Press London, 1967, 91.

(5a) E. Müller, K. Munk, P. Ziemek und M. Sauerbier, Naturwiss. 54, 563 (1967).

(5b) E. Müller, K. Munk, P. Ziemek und M. Sauerbier, Ann. Chem. 713, 40 (1968).

(6) E. Müller und M. Sauerbier, Vortrag in Lyon, 14. April 1965.

(7) E. Müller, Vortrag vor der chemischen Gesellschaft in Heidelberg am 14. Dezember 1965.

(8) E. Müller, M. Sauerbier und J. Heiss, Tetrahedron Letters 1966, 2473.

(9) E. Müller, M. Sauerbier und J. Heiss, Approaches to Cyclobutadiene, Transactions of the New York Academy of Sciences 1966, 845.

(10) E. Müller, J. Heiss, M. Sauerbier, D. Streichfuß und R. Thomas, Tetrahedron Letters 1968, 1195.

(11) G. Büchi, C.W. Perry und E.W. Roeb, J. Org. Chem. 27, 4106 (1962).

(11a) F.D. Mango und J.H. Schachtschneider, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2485 (1967).

(12) L. Watts, J.D. Fitzpatrick und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1088 (1965).

(13) Übersicht in: J. Wender und P. Pino, Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Band 1, Seite 319, 330.

(14) T. Hosokawa und J. Moritani, Tetrahedron Letters 1969, 3021.

(15) J.P. Collmann, J.W. Kang, W.F. Little und M.F. Sullivan, Inorg. Chem. 7, 1298 (1968).

(16) J.V. Nef, Ann. Chem. 308, 282 (1899).

(17) K. Bowden, J.M. Heilbron, E.R.H. Jones und B.C.L. Weedon, Soc. 1946, 39.

(18) M. Fontaine, J. Chauvelier und P. Barchewitz, Bull. Soc. Chim. France 1962, 2145.

(19) J. Attenburrow und Mitarbeiter, J. Chem. Soc. 1952, 1104.

(20) E. Müller, A. Segnitz und E. Langer, Tetrahedron Letters 1969, 1129.

(21) M.P. Cava und B. Hwang, J. Amer. Chem. Soc. 85, 4031 (1963).

(22) E. Müller und E. Langer, Tetrahedron Letters 1970, 731.

(23) W.H. Perkin jr., J. Chem. Soc. 47, 263 (1885).

(24) D.V. Nightingale und B. Sukornick, J. Org. Chem. 24, 497 (1959).

(24a) W. Steinkopf, Th. Barlag und H.-J. v. Petersdorff, Ann. Chem. 540, 7 (1939).

(25) L.F. Fieser und M.F. Haddadin, Canad. J. Chem. 43, 1605 (1965).

(26) B. Rütimeyer, Compt. rend. 237, 621 (1953).

(27) Ch. Dufraisse, A. Etienne und B. Rütimeyer, Compt. rend. 236, 241 (1953).

(28) E. Bergmann, J. Chem. Soc. 1938, 1147.

(29) W. Ried und A. Urschel, B. 91, 2459.

(30) J.P. Collmann und J.W. Kang, J. Amer. Chem. Soc. 89, 844 (1967).

(31) E.O. Greaves, C.J.L. Lock und P.M. Maitlis, Canad. J. Chem. 46, 3879 (1968).

(32) 1,5-Diphenyl-pentadiin-1,4-on-3(II) und 1,5-Dimethyl-pentadiin-1,4-on-3(III) wurden von A. Segnitz untersucht. Diplomarbeit 1968, Tübingen; Dissertation in Vorbereitung.

(33) F.A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 725 (1968).

(34) Eine Röntgenstrukturanalyse wird von Herrn Prof. Hoppe, Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, zur Zeit bearbeitet.

(35) W. Voelter und C. Djerassi, B. 101, 58 (1968).

(36) F. Uhlig, Angew. Chem. 66, 435 (1954).

(37) A. Schaarschmidt, B. 48, 1830 (1915).

(38) E. Müller und E. Langer, Tetrahedron Letters 1970, 735.

(39) E. Müller und E. Langer, Tetrahedron Letters 1970, 989.

(40) E. Müller und E. Langer, Tetrahedron Letters 1970, 993.

(41) W. Hübel, E.H. Braye, A. Claus, E. Weiss, U. Krueke, D.A. Brown, G.S.D. King und C. Hoogzand, J. Inord. Nucl. Chem. 9, 204 (1959).

E. LEBENSLAUF

Am 26. März 1943 wurde ich, Ernst Langer, als Sohn des Volksschullehrers Ernst Langer und seiner Ehefrau Irmtraut, geborene Werner, in Zwittau geboren. Von Herbst 1949 bis Frühjahr 1954 besuchte ich in Oberkochen die Grundschule. Anschließend trat ich in das Schubart-Gymnasium Aalen ein. Ab der 6. Klasse besuchte ich das Gymnasium Kirchheim/Teck, wo ich am 7. März 1963 die Reifeprüfung ablegte.

Im darauffolgenden Sommersemester begann ich an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen das Studium der Chemie.
Am 10. November 1965 legte ich die Diplom-Vorprüfung und im Oktober 1967 die Diplom-Hauptprüfung ab. Die unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Eugen Müller angefertigte Diplomarbeit über das Thema "Isomerisierungen an Azulenen" beendigte ich im Frühjahr 1968. Seitdem beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Dissertation "Bis-[acetylenketone]: Neue Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen".
Seit Mai 1969 bin ich als Verwalter einer Assistentenstelle im Chemischen Institut tätig.
Ich bin verheiratet und habe einen Sohn.

Meine Ausbildung im Bereich der Chemie und Physik verdanke ich den Herren Professoren
E. Bayer, W. Bues, M. Hanack, G. Kortüm, H. Krüger, H. Mauser, E. Müller, G. Opitz, W. Rüdorff und H. Suhr.

Druck: Kessler Schnelldruck, Stuttgart